

2014 - Интернационална година на
кристалографијата



КРИСТАЛОГРАФИЈАТА
ОД ЕРАТА НА
ЛАУЕ И БРЕГ
ДО ДЕНЕШНИ ДЕНОВИ

Глигор Јовановски



Кристалологија ?

Мултидисциплинарна наука

(хемија, физика, биологија, физиологија, математика, ...)

Синтеза на кристал (лабораторија, природа)

Решавање на кристалната структура

Природа на хемиската врска

Физичко-хемиски својства

- механички својства
- електрични својства
- магнетни својства
- оптички својства
- топлотни својства

Кристалологија ?

Примена:

- здравството
- градежништвото
- техниката
- прецизната механика
- земјоделието
- науката
- секојдневниот живот

Кристалографија ?

Најголем број на Нобелови награди
од 1901 до 2013 година (28 + 1)

18 - Хемија

10 - Физика

1 - Физиологија или медицина

49 научници

Wilhelm Conrad Röntgen

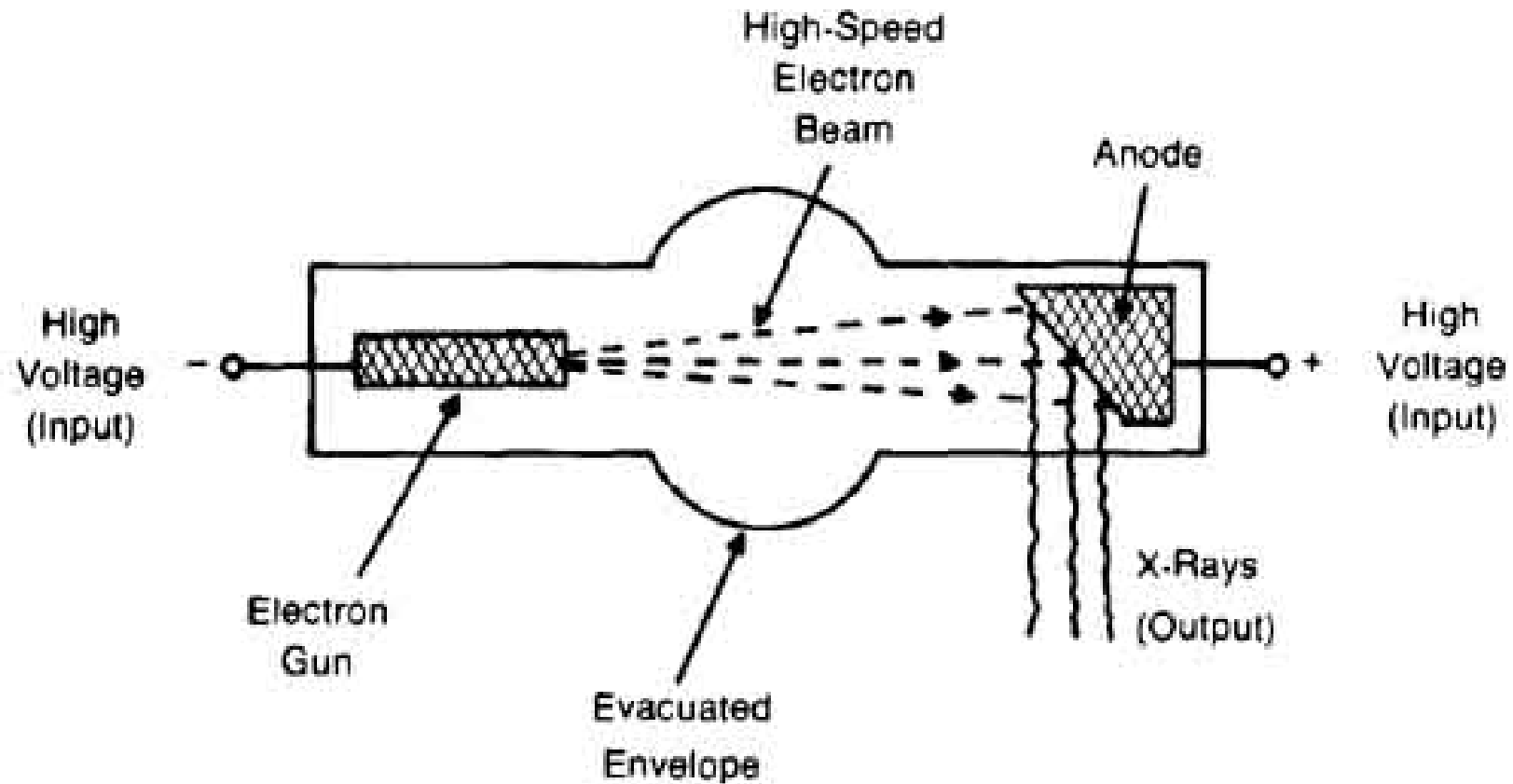
1901 - физика

Откривање на X- зраците (рендгенските зраци)

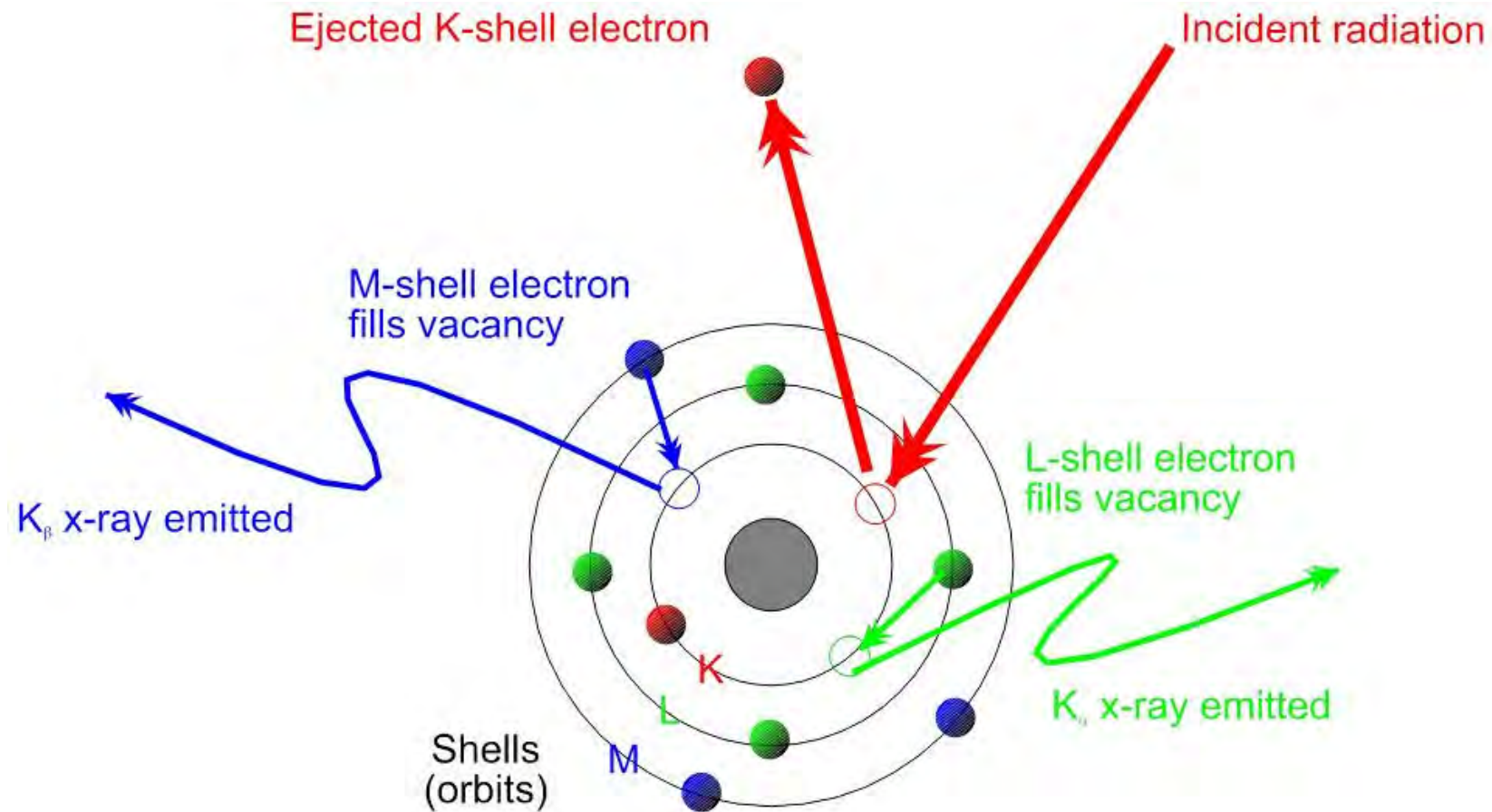
1895



Рендгенски зраци



Рендгенски зраци



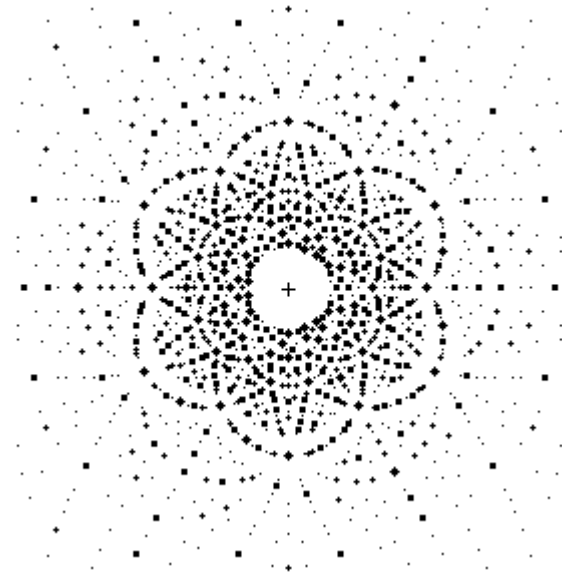
Прва рендгенска снимка - 1896



Max von Laue

1914 - физика

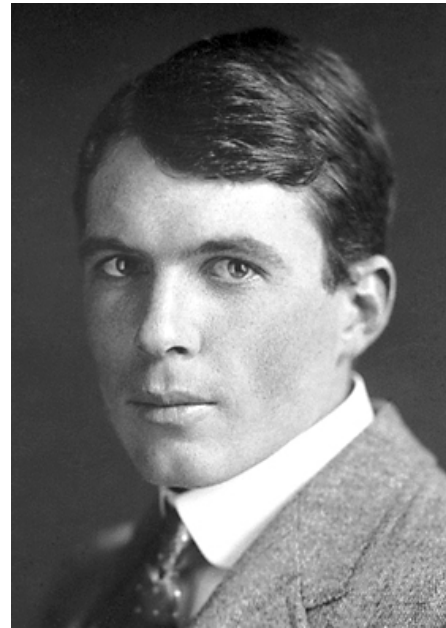
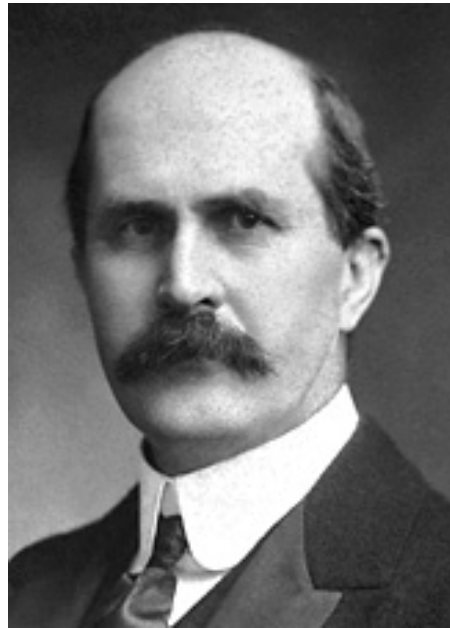
Претпоставка дека треба да постои
експериментален доказ за дифракцијата на
рендгенските зраци од кристали - 1912



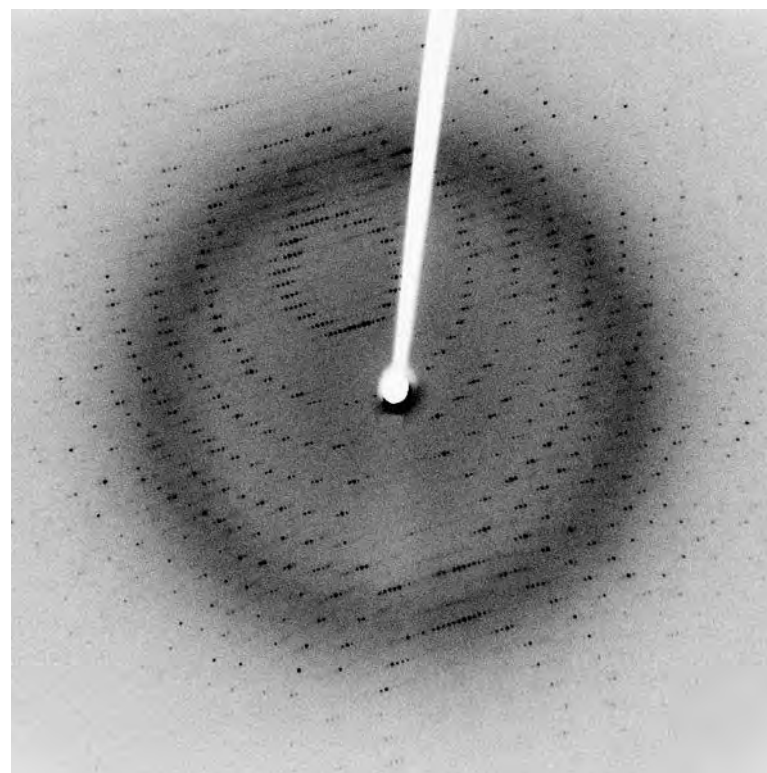
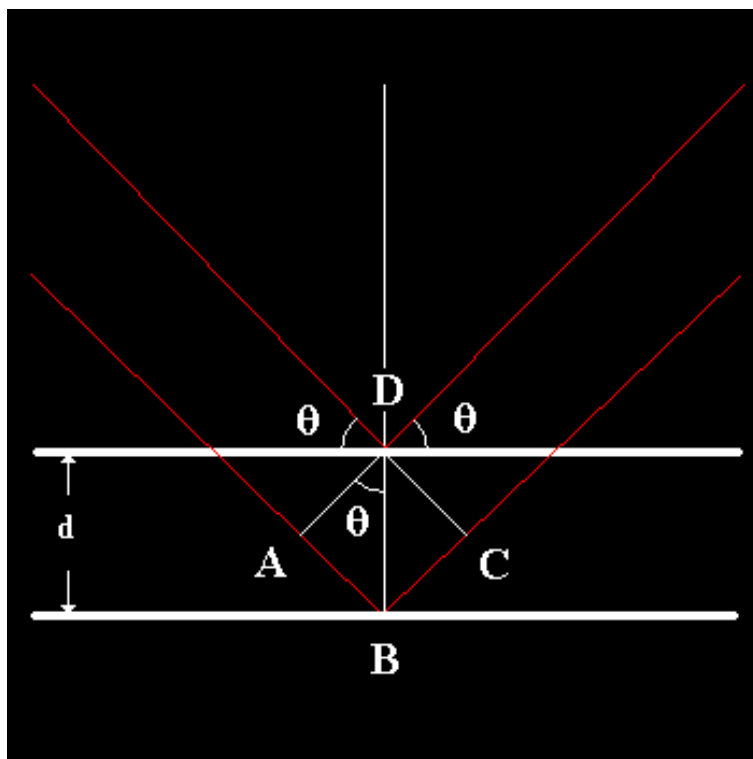
**Williams Henry Bragg,
Williams Lawrence Bragg**

1915 - физика

Анализирањето на кристалните структури со
рендгенски зраци - 1913

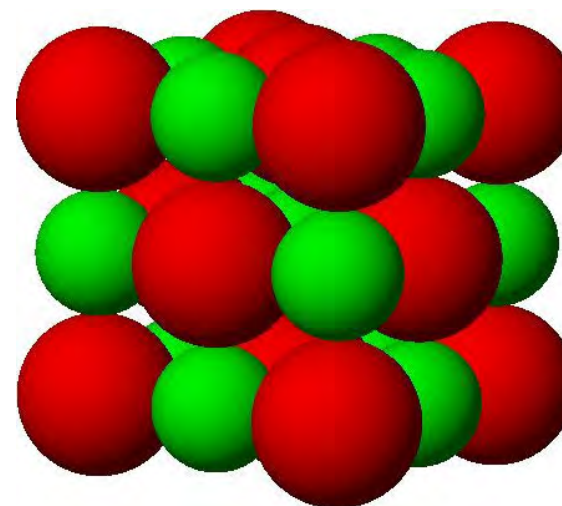
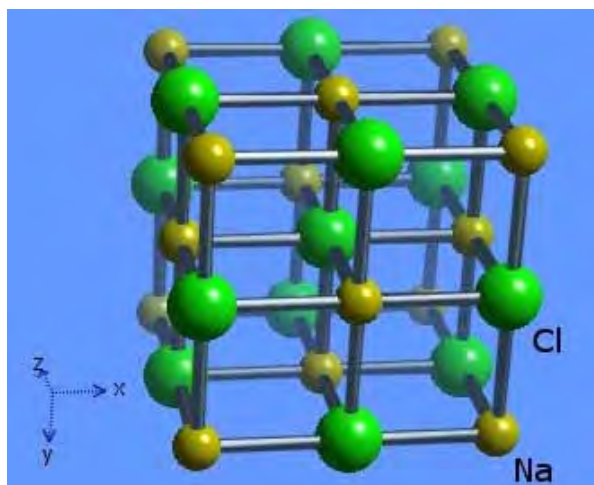


Брегов закон



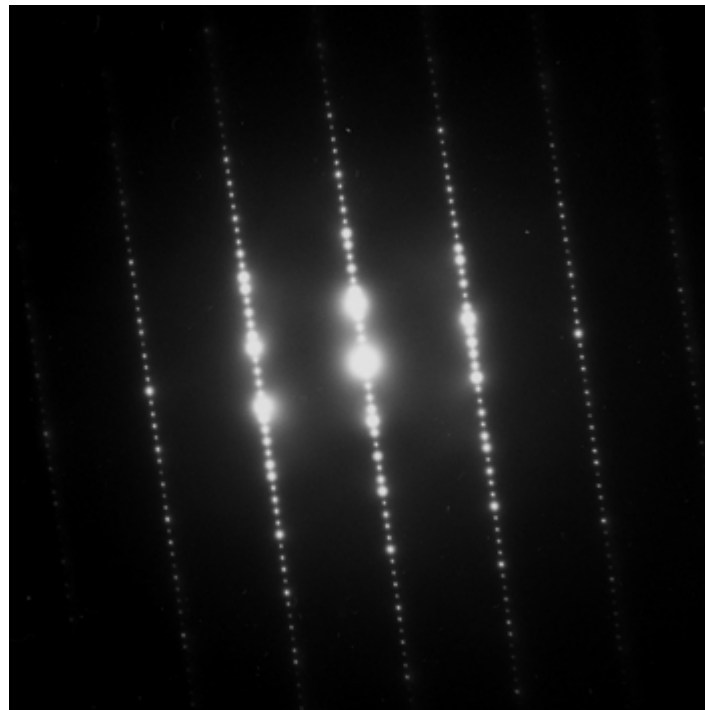
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

NaCl – готварска сол



Clinton Joseph **Davisson**,
George Paget **Thompson**
1937 - физика

Експериментално откривање на дифракција
на електрони од кристали - 1921 - 1927



James Batcheller Sumner,



1946 – хемија (1/2)

Откривање дека ензимите може да кристализираат - 1926

Високоселективни катализатори на метаболитички процеси

J. Biol. Chem. 1926, 69:435-441.

**THE ISOLATION AND CRYSTALLIZATION OF THE
ENZYME UREASE.**

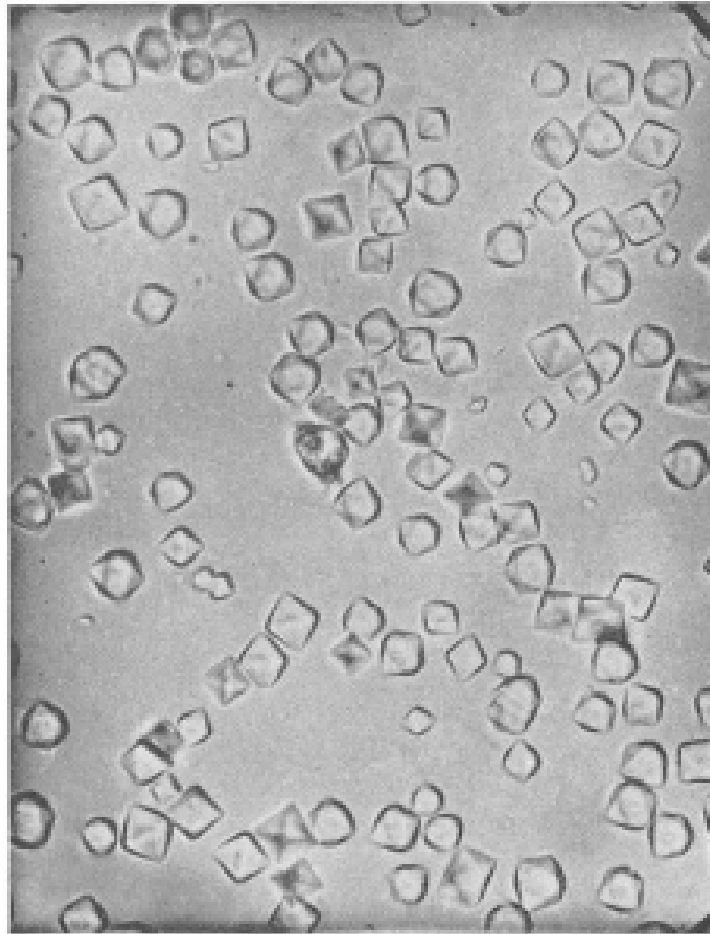
PRELIMINARY PAPER.

BY JAMES B. SUMNER.

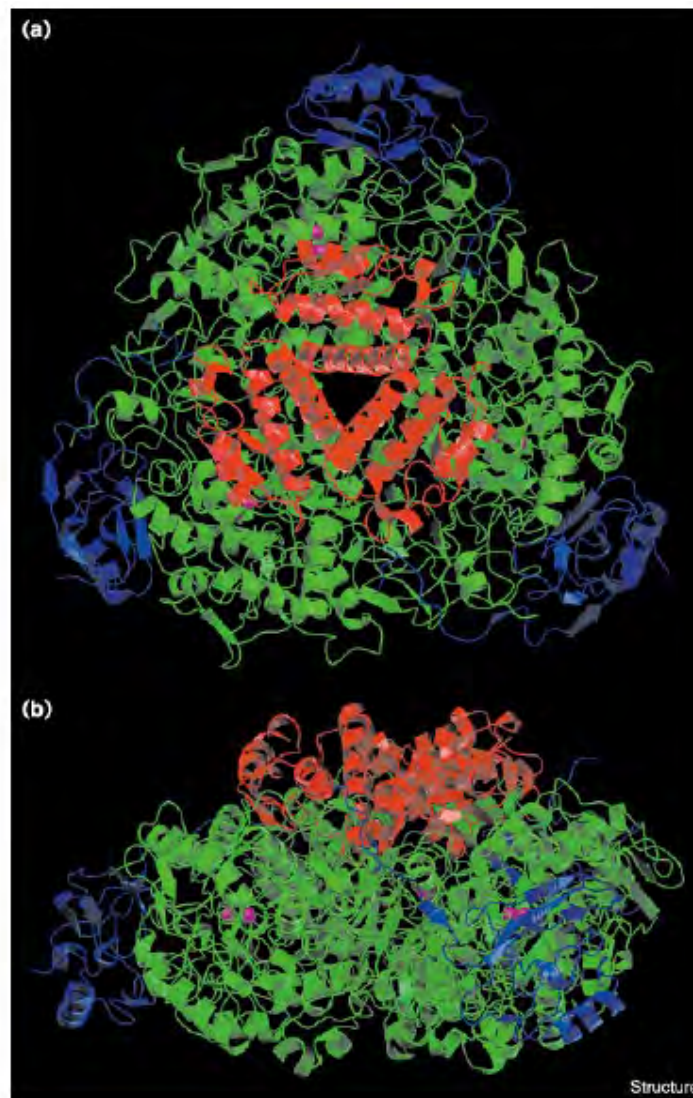
*(From the Department of Physiology and Biochemistry, Cornell University
Medical College, Ithaca.)*

(Received for publication, June 2, 1926.)

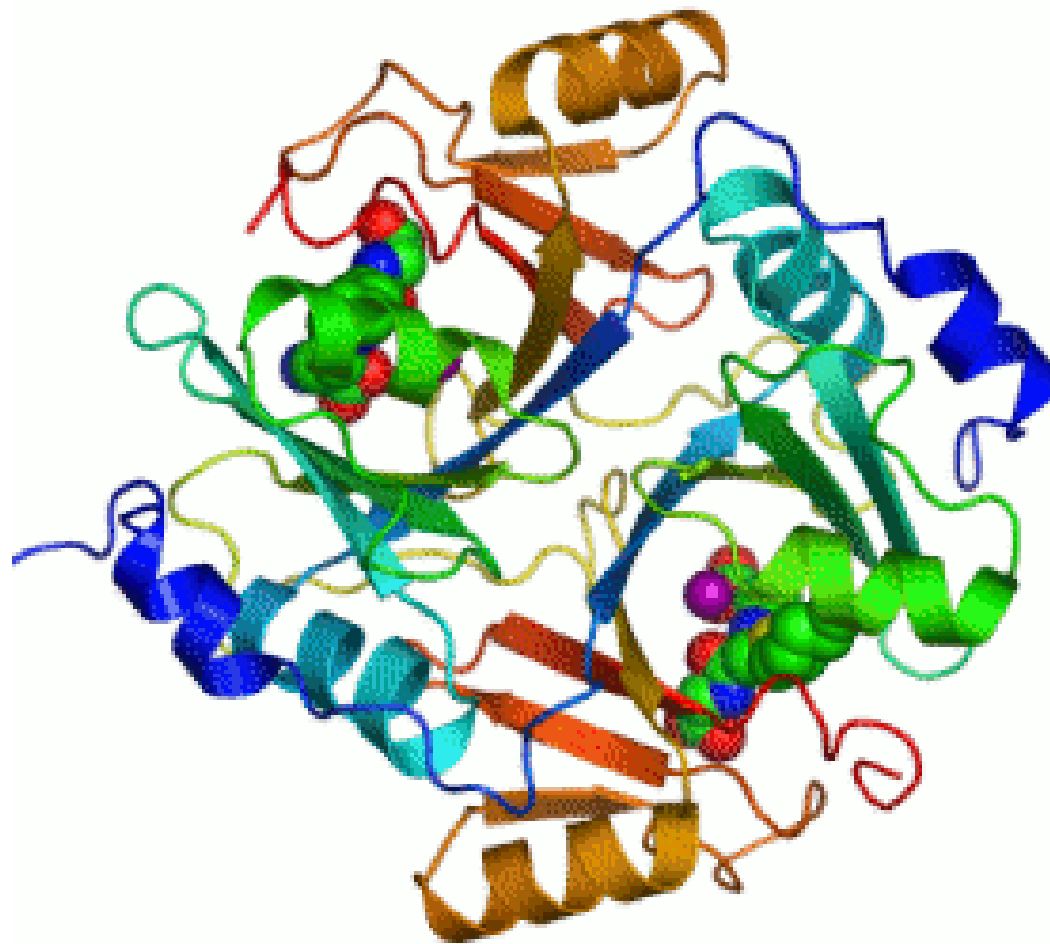
Кристали на ензимот уреаза
(5 микрони - зголемени 728 пати)



Структура на ензимот уреаза



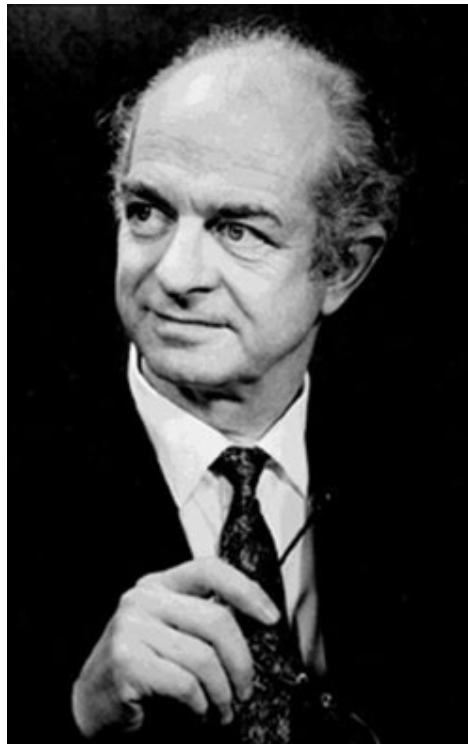
Ензимот glyoxalase



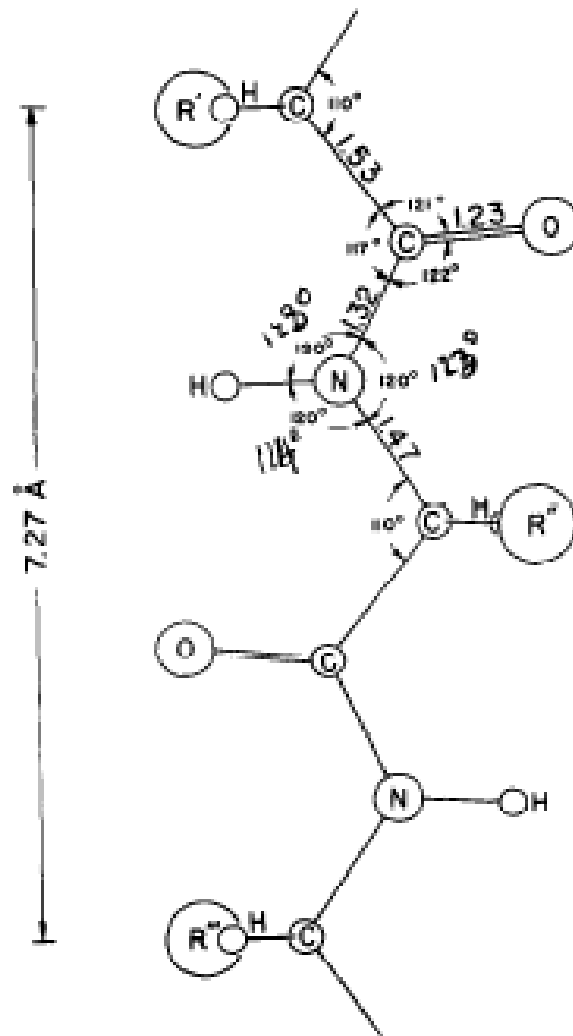
Linus Carl Pauling

1954 - хемија

Истражување на природата на хемиската
врска и нејзината примена во расветлување на
структурата на комплексни супстанции



Димензии на полипептидна низа - 1951



Влакнеста спирала на пептид



Полипептидна низа кај хемоглобин - 1951

Chemistry

we would like to have MS
as soon as possible.

The Polypeptide-chain Configuration in
Hemoglobin and Other Globular Proteins
By Linus Pauling and Robert B. Corey
Jates and Pellin laboratories of
Chemistry, California Institute of Technology*
Communicated March —, 1951

In the immediately preceding papers
we have ~~discussed~~^{described} several hydrogen-
bonded planar-amide configurations
of polypeptide chains, and have
discussed the evidence bearing on
the question of their presence in
fibrous proteins. It seems

Молекула на хемоглобин - 1951

PROCEEDINGS
of the
American Philosophical Society

Contents of Volume 96, Number 5

SOME UNORTHODOXIES OF MODERN
SCIENCE

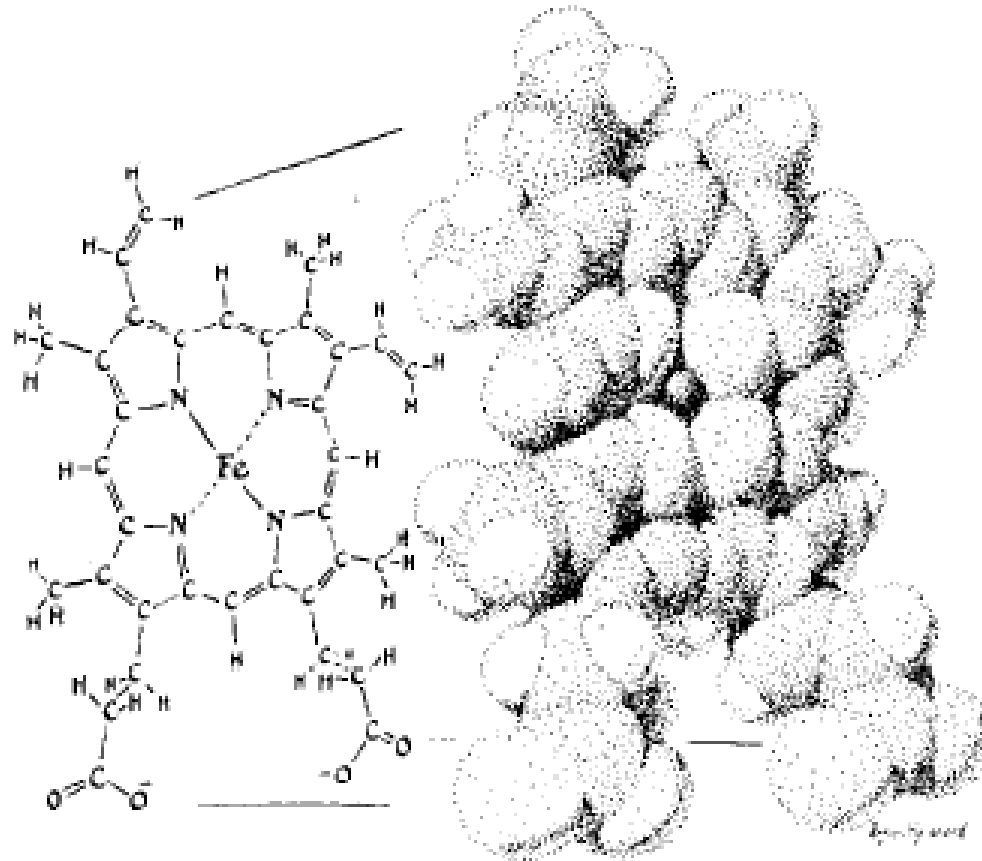
THE HEMOGLOBIN MOLECULE IN HEALTH AND DISEASE

LINUS PAULING

Professor of Chemistry, California Institute of Technology

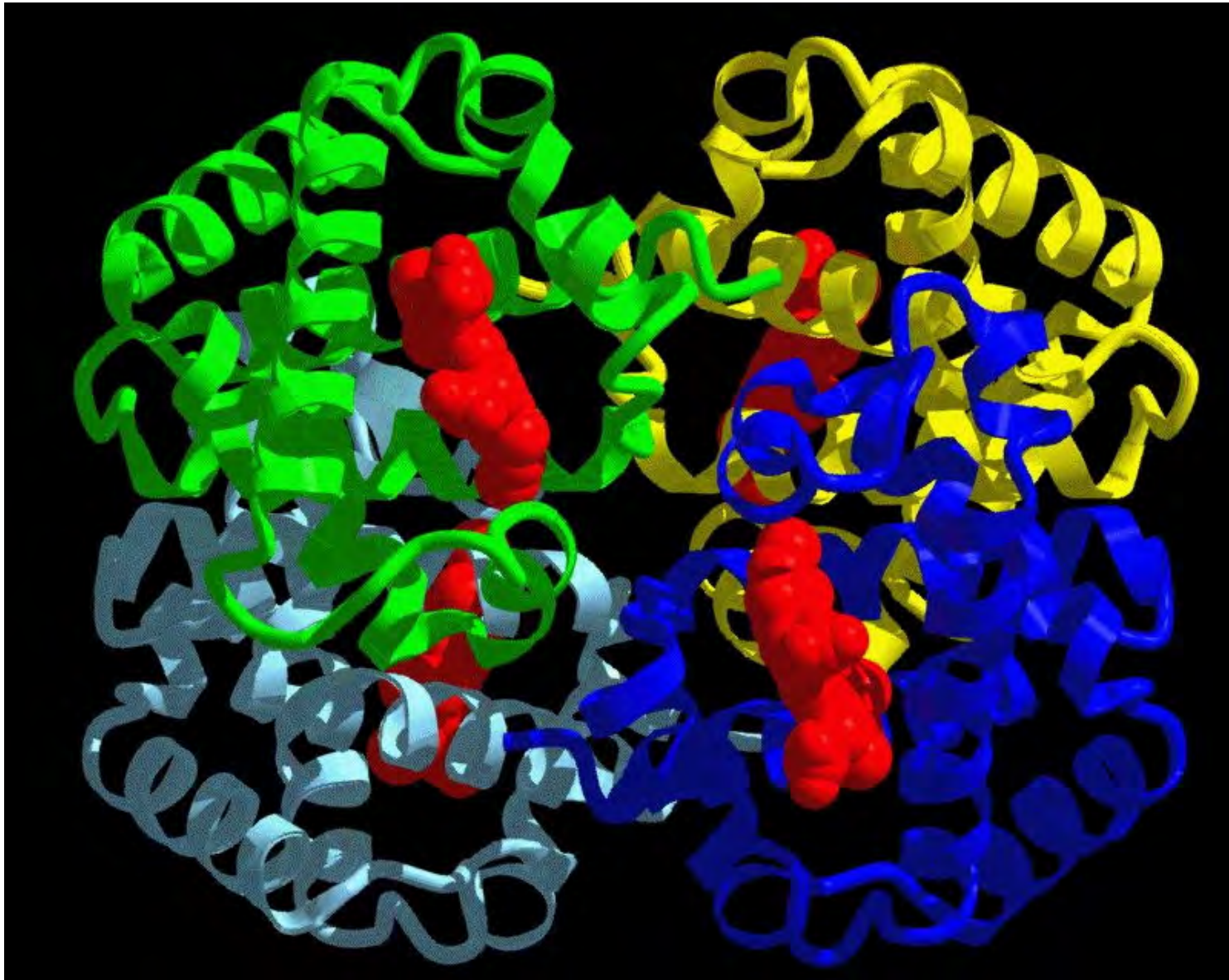
(Read April 19, 1951)

Молекула на хемоглобин - 1951

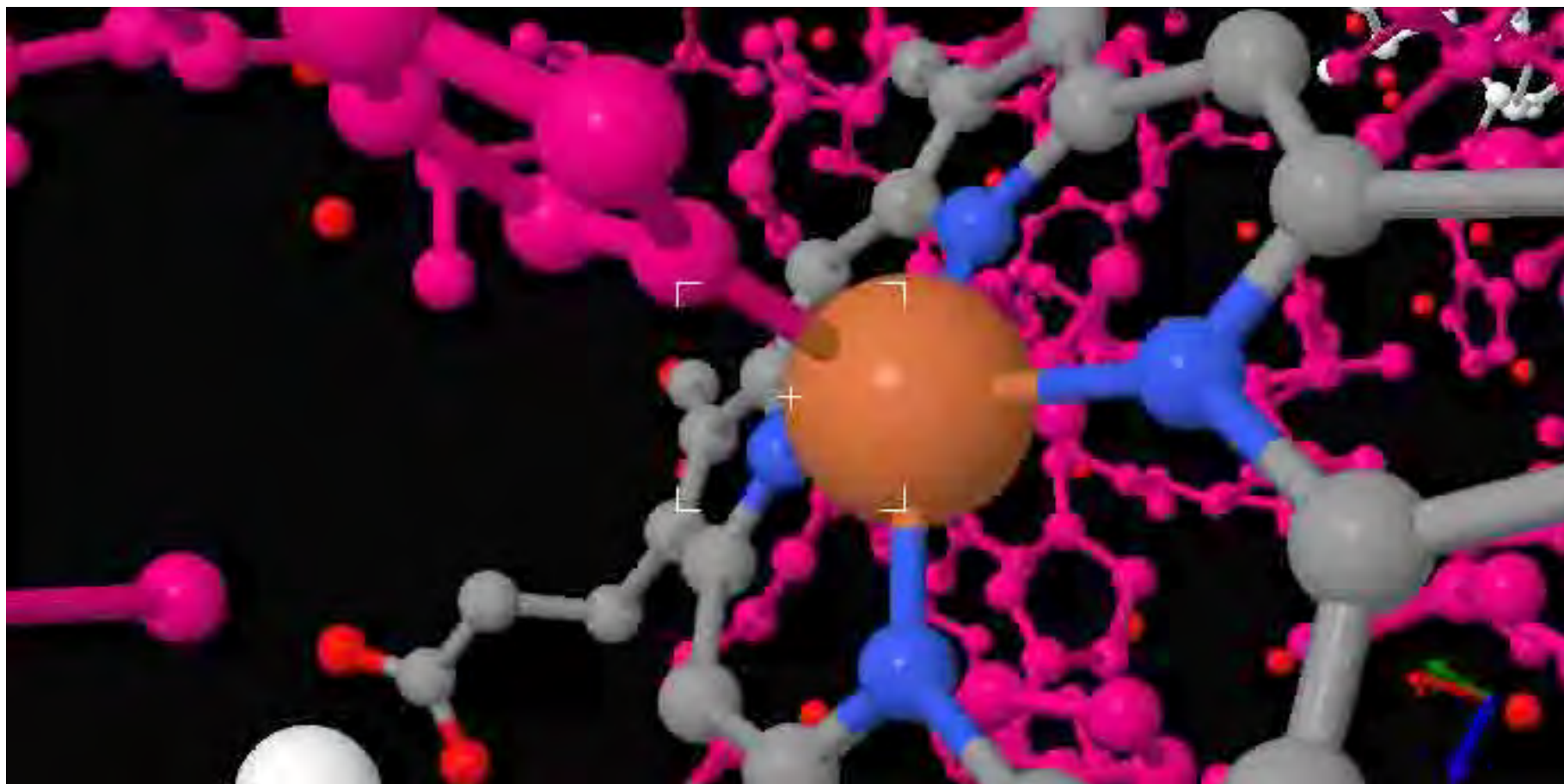


Fe - металопротеин во црвените крвни клетки -
преносител на кислород

Модерна структура на хемоглобин



Модерна структура на хемоглобин



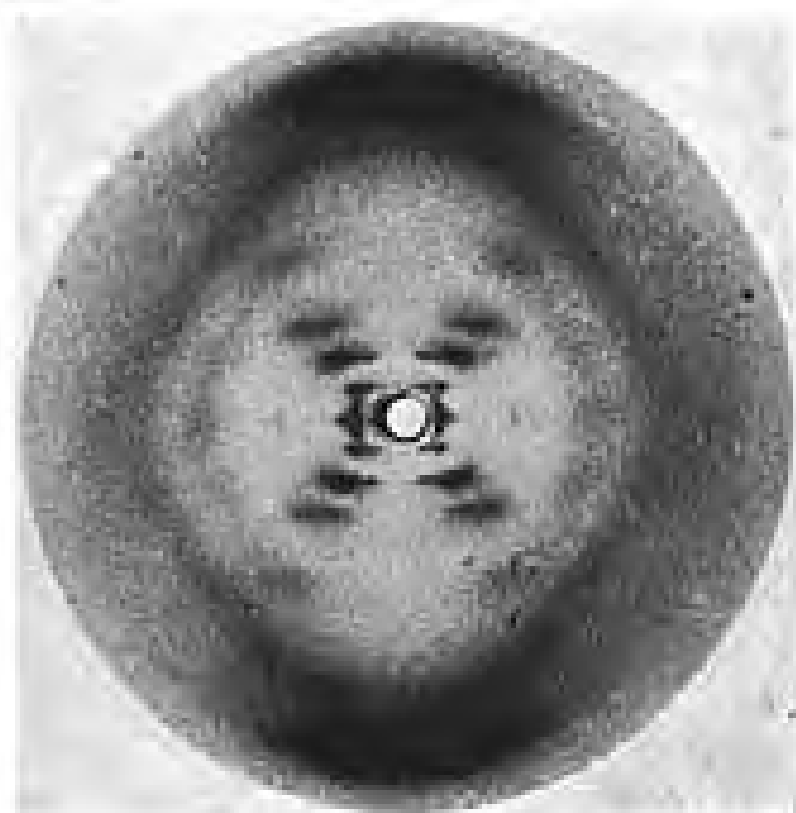
Francis H. C. **Crick**, James D. **Watson**,
Maurice H. F. **Wilkins**

1962 – физиологија или медицина

Откривање на молекуларната структура на нуклеинските киселини и нејзиното значење за пренос на информации во живата материја



Прва рендгенска дифракциона слика од влакно од DNA

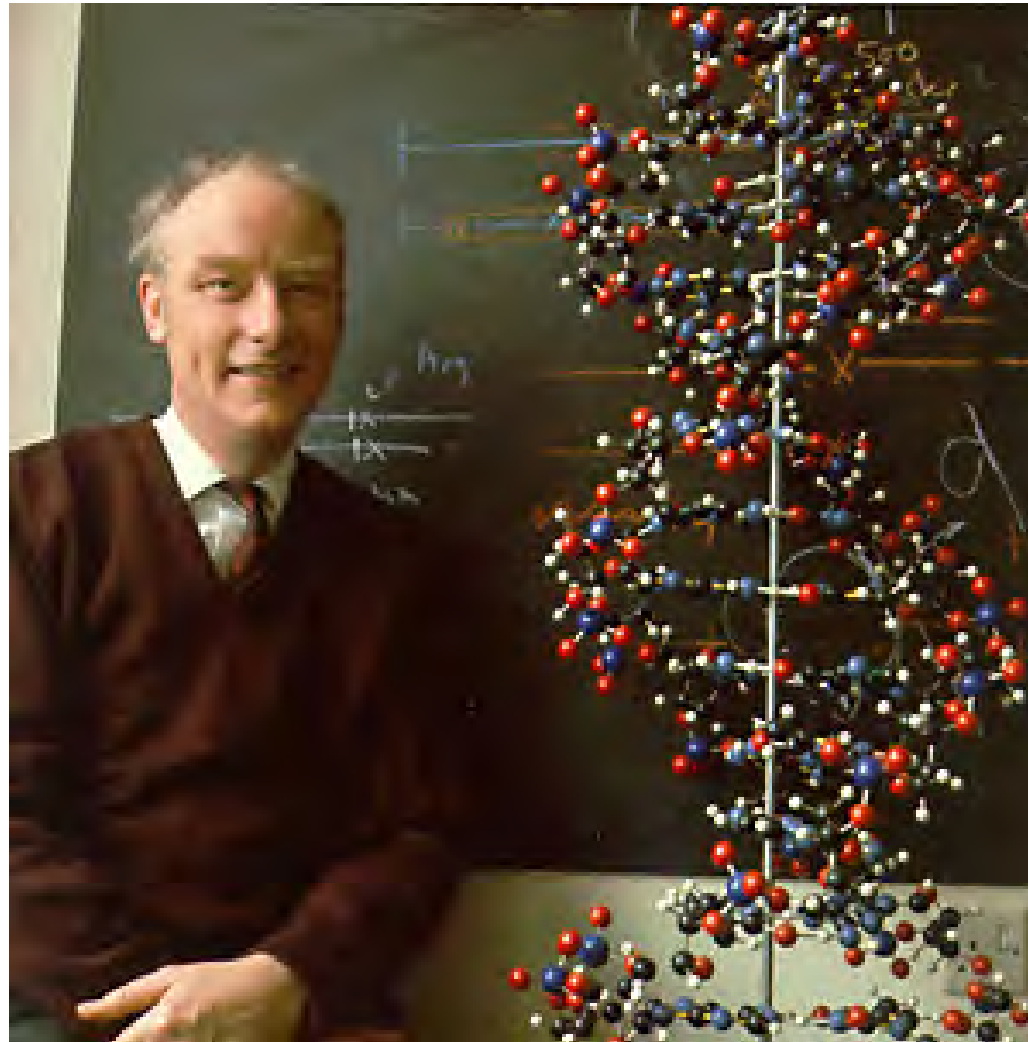


Градење на моделот на DNA - 1953

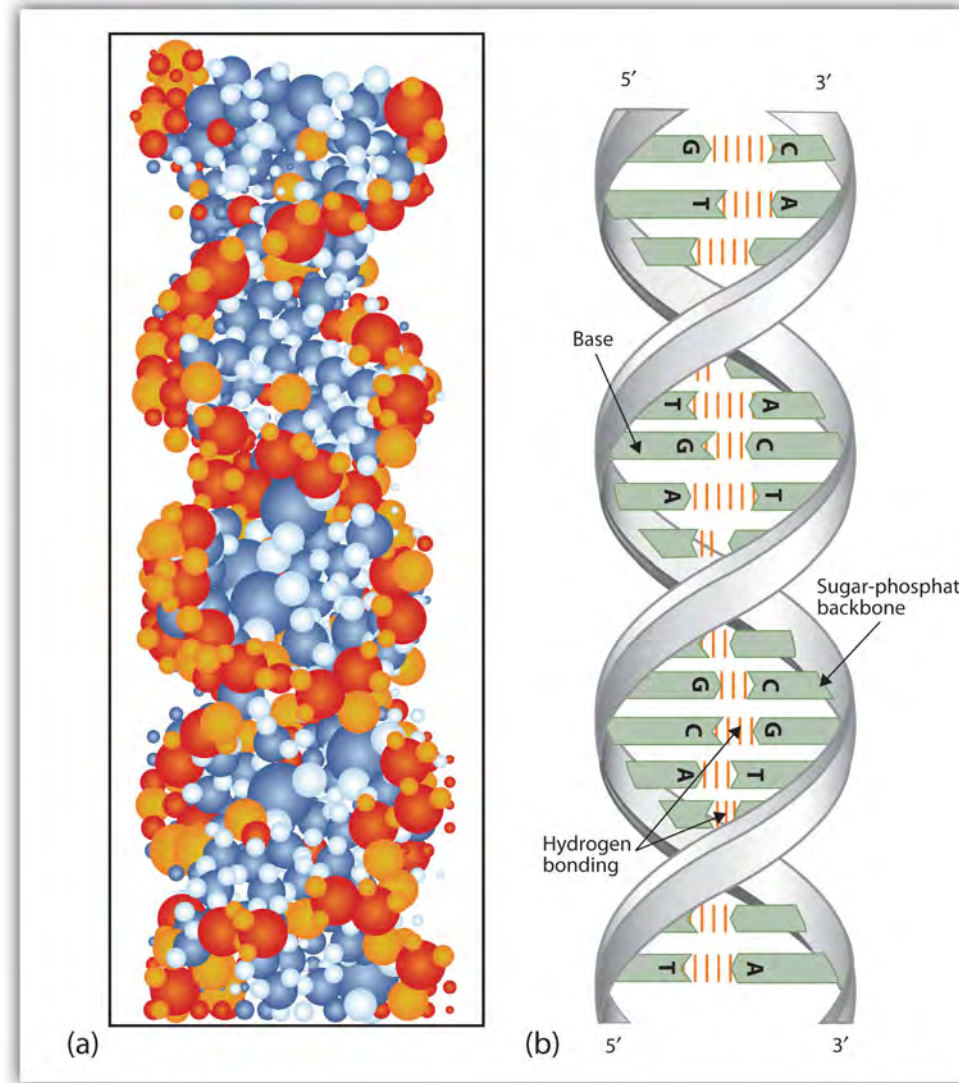


Молекула што го кодира генетскиот развој и функционирањето на сите живи организми

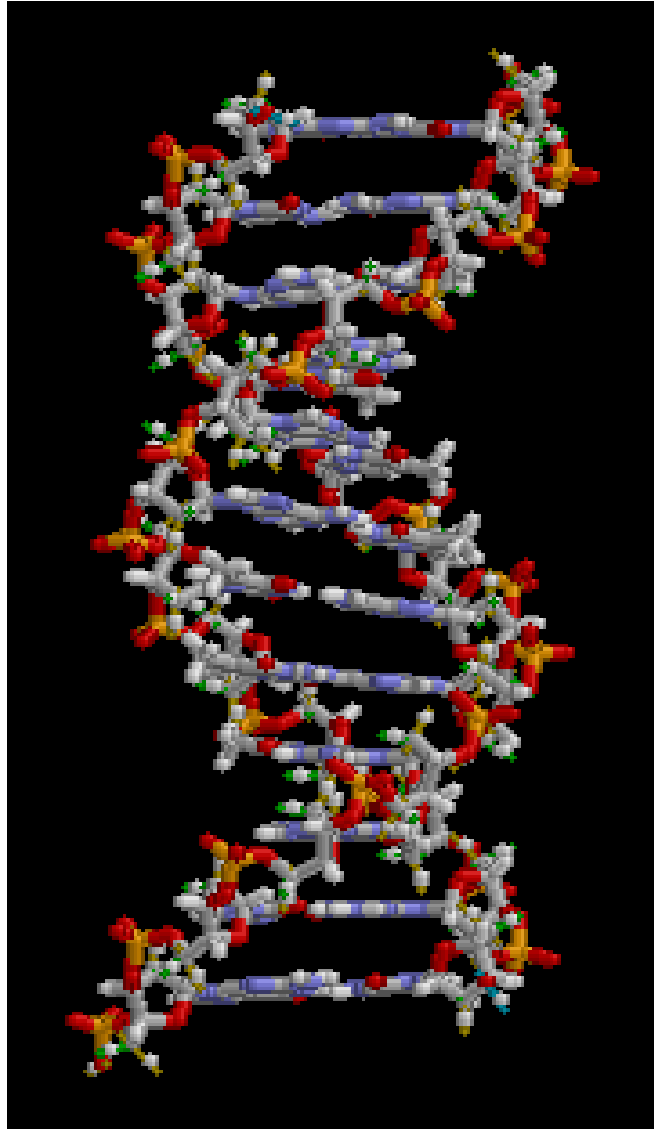
Гордо покрај моделот на DNA



Модерни модели на DNA



Тридимензионален приказ на DNA



John C. Kendrew, Max F. Perutz

1962 - хемија

Студирање на структурата на глобуларни протеини (сферопротеини)



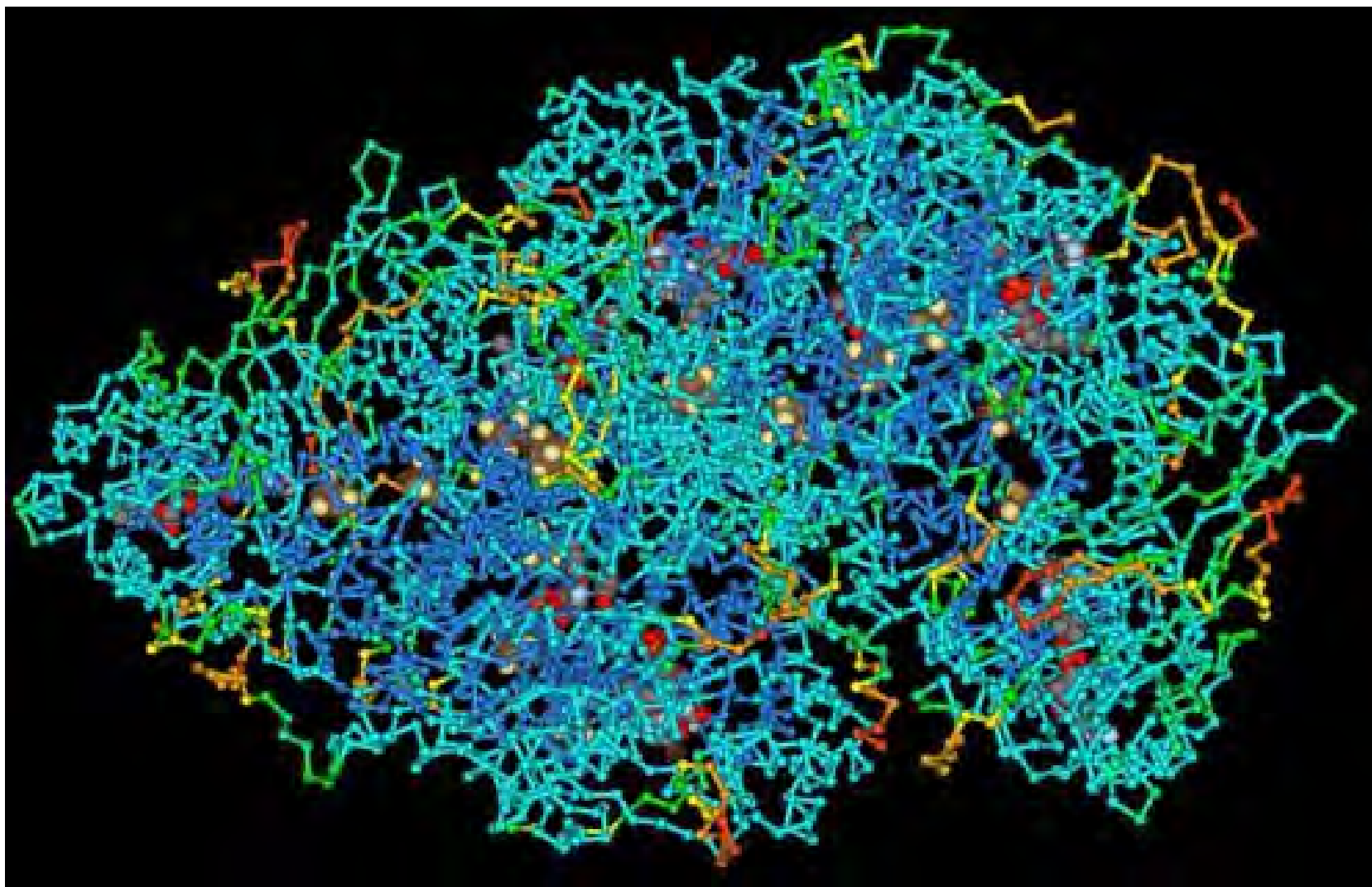
Изградба на модел на протеинска структура



Секој со својот модел



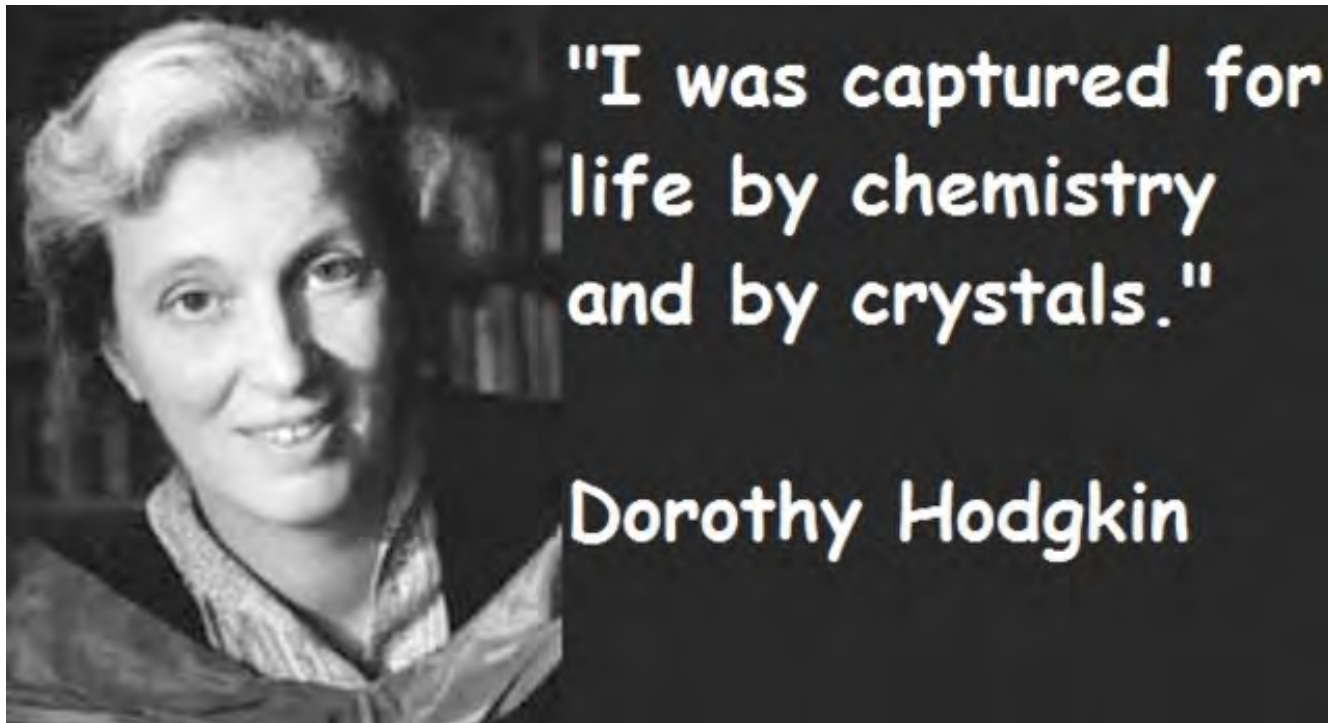
Комплексна протеинска структура



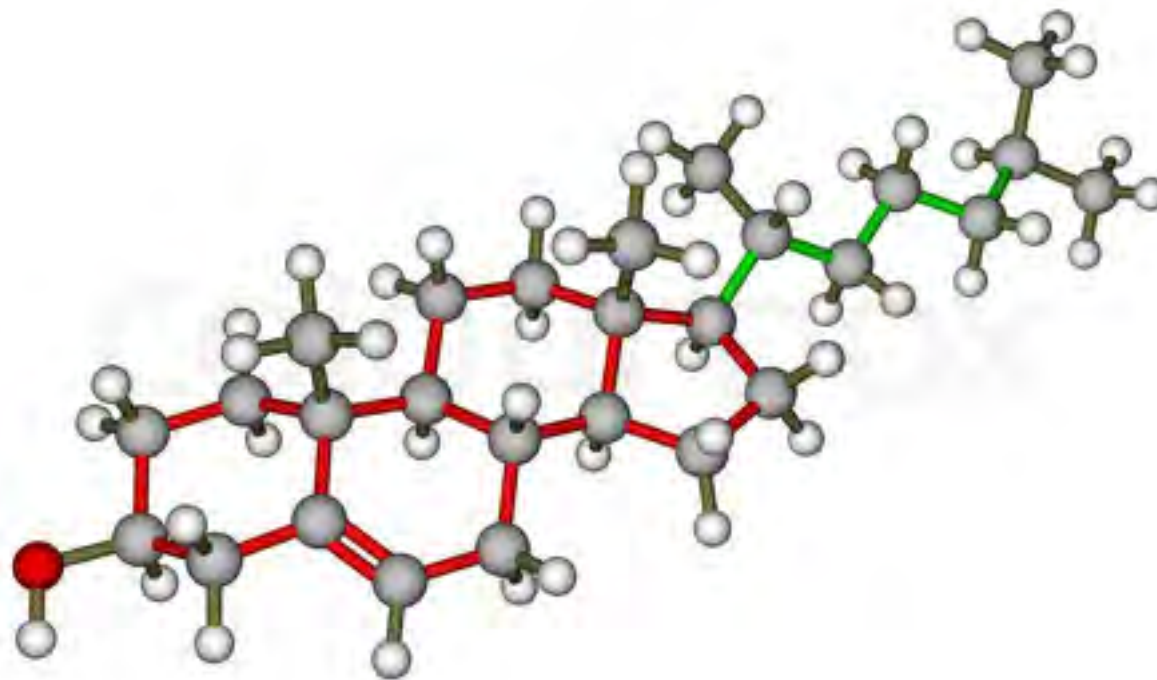
Dorothy Hodgkin

1964 - хемија

Определување на структурата на важни биохемиски супстанции со помош на рендгенска дифракција

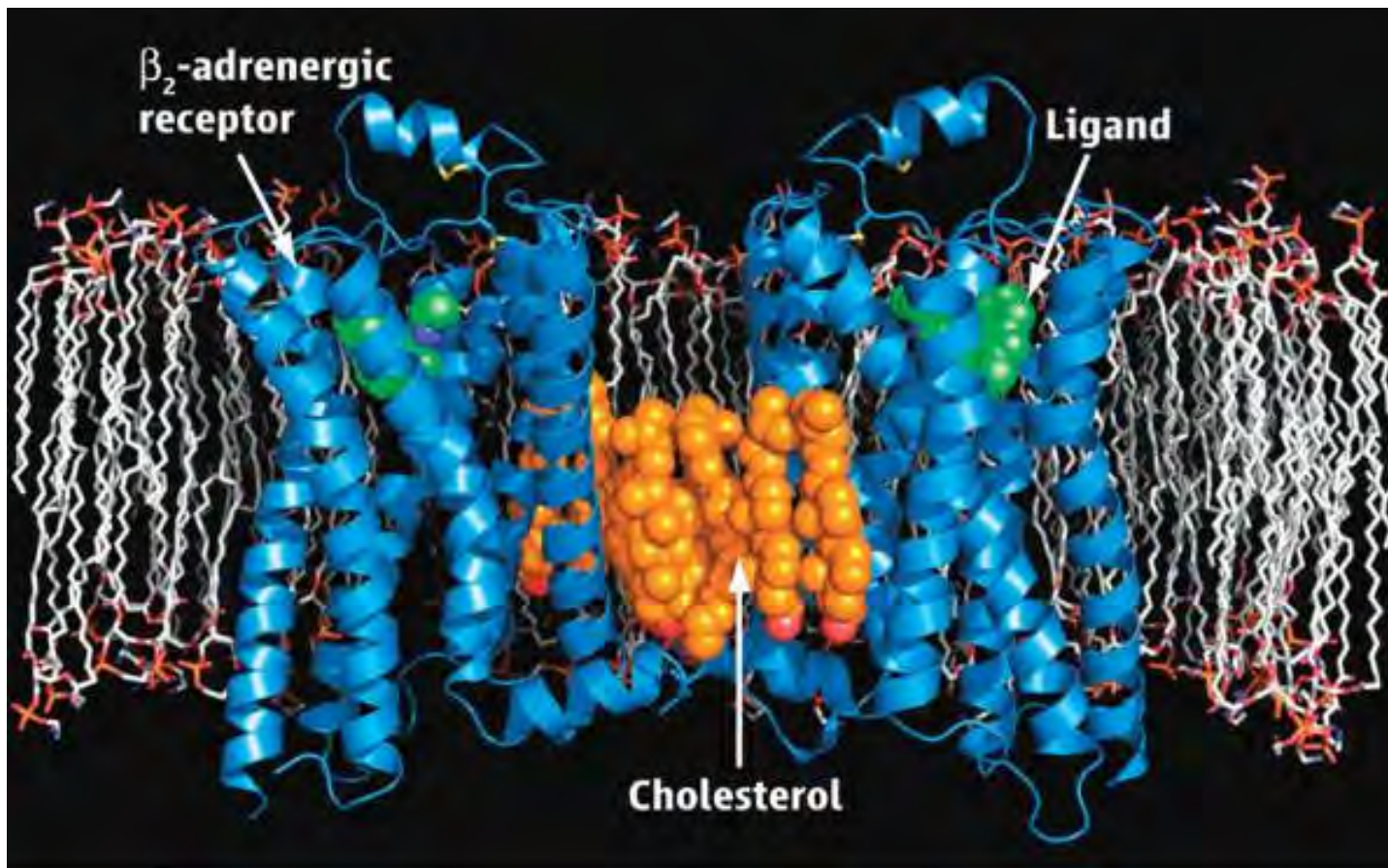


Холестерол - 1937

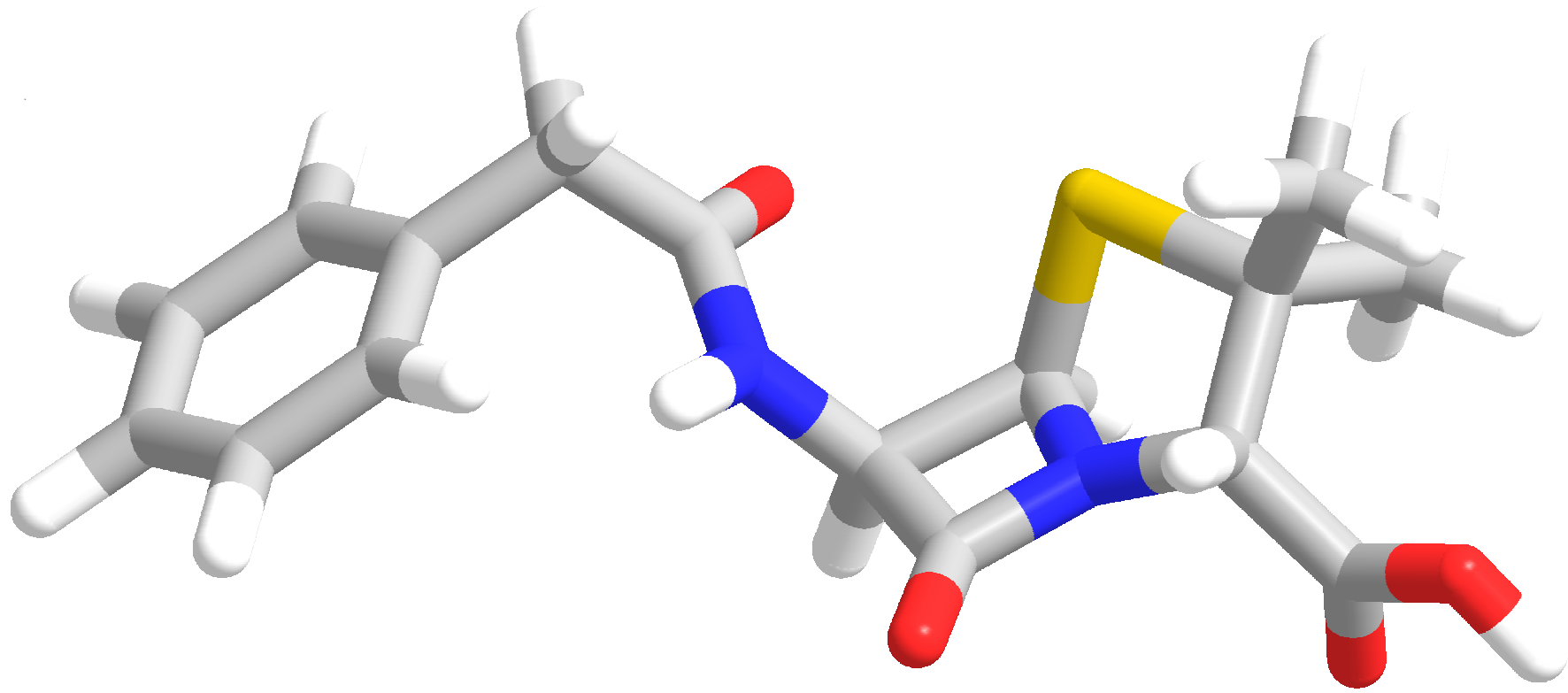


Важна липидна структурна компонента потребна за изградба и одржување на ќелијните мембрани кај животинскиот свет

Холестерол

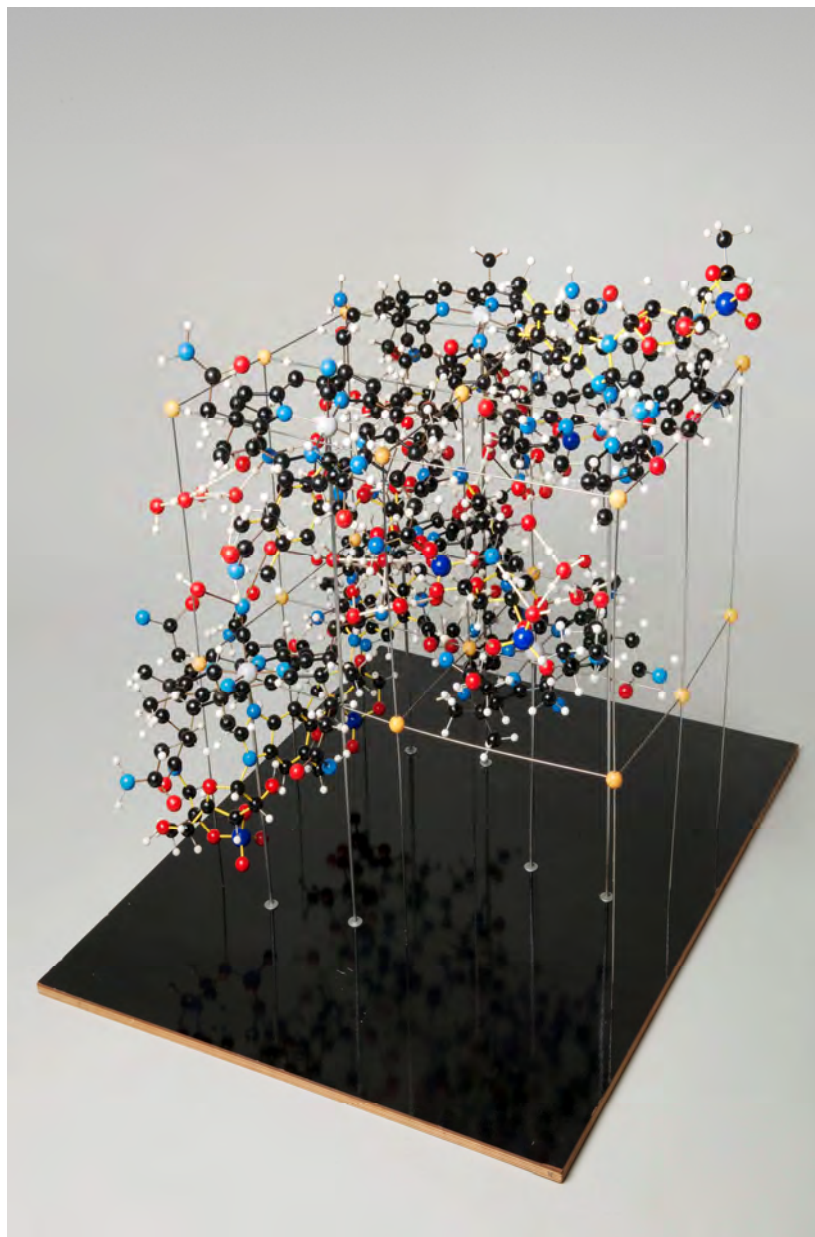


Пеницилин - 1946



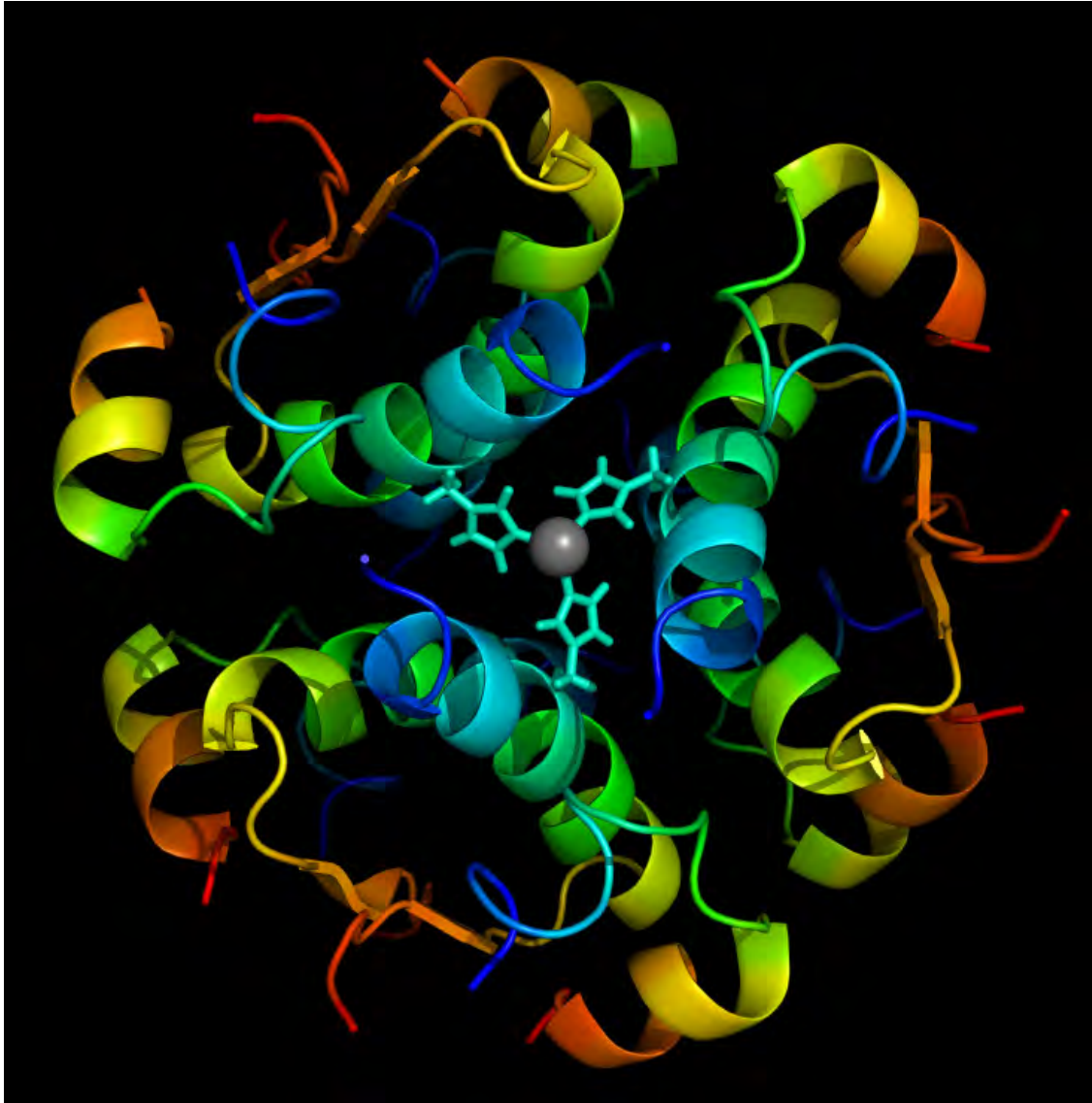
β -лактамна тип на антибиотик -
ефективен против разни бактериски
инфекции

Витамин-В₁₂ - 1955



Растворлив во вода витамин со клучна улога за нормална функција на мозокот и нервниот систем и за формирање на крвта

Инсулин - 1972



Пептиден хормон
произведен во
панкреасот - битен за
регулирање на
метаболизмот на
јаглекхидратите и
мастите во организмот

Хоџкин на поодминати години со своите модели



Boris Kamemar - Dorothy Hodgkin



Boris Kamemar with Dorothy Hodgkin during her visit to Zagreb in 1966.

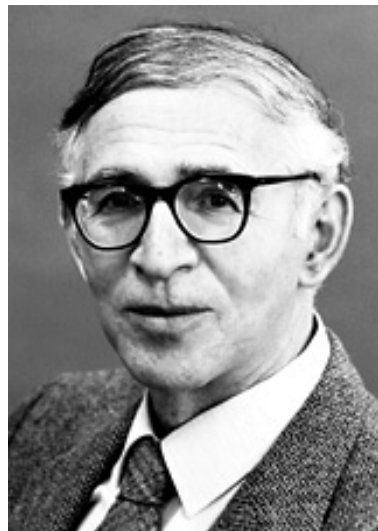
Azithromycin



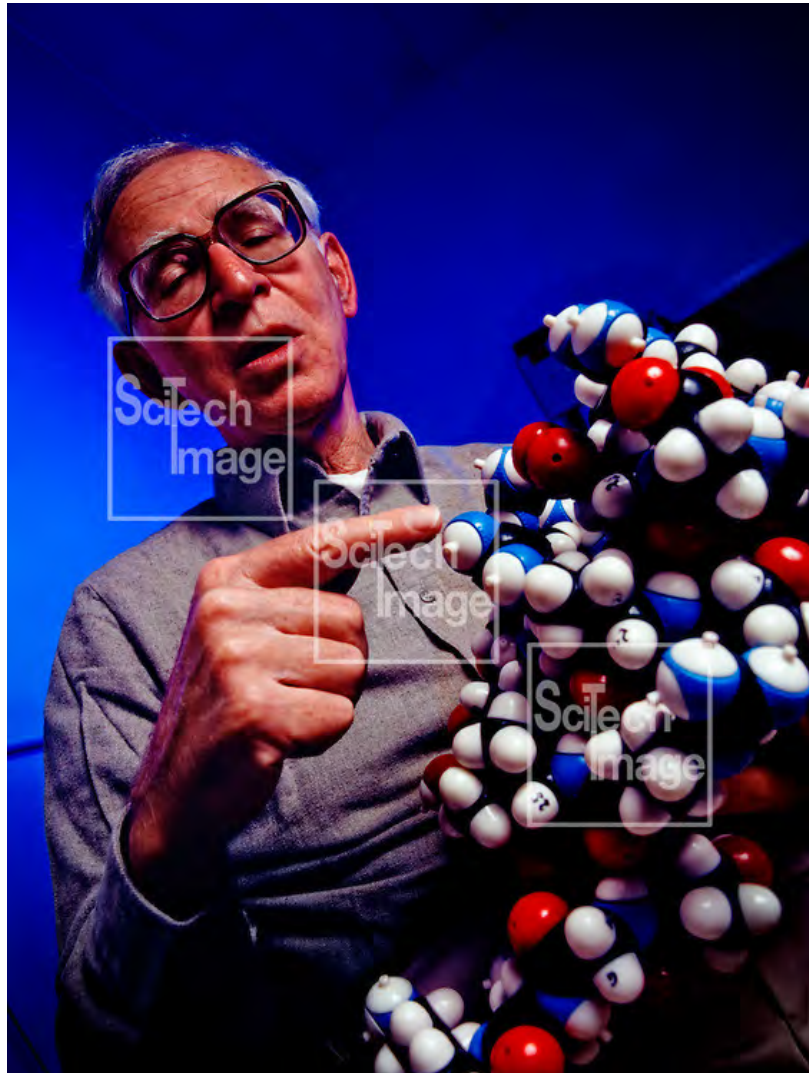
Aaron Klug

1982 - хемија

Развој на кристалографски електронски микроскоп и неговата примена во објаснувањето на биолошки важните комплекси што ги формираат нуклеинските киселини и протеините



Кlug со модели на структури на протеини



Herbert Hauptman, Jerome Karle
1985 - хемија

Исклучителен придонес во откривањето на директните методи за определување на структурата на кристалите



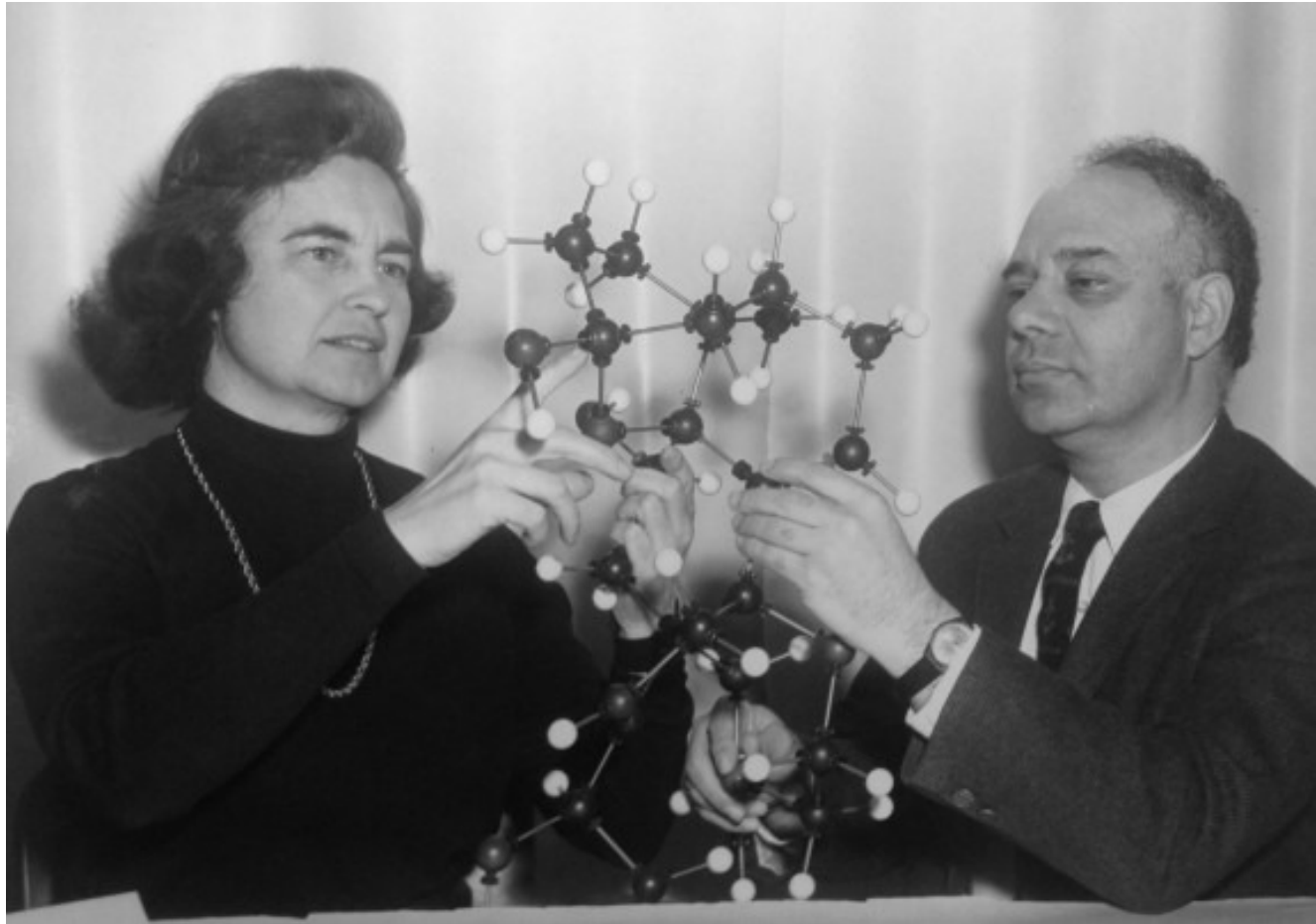
Математичар - Нобелова награда по хемија



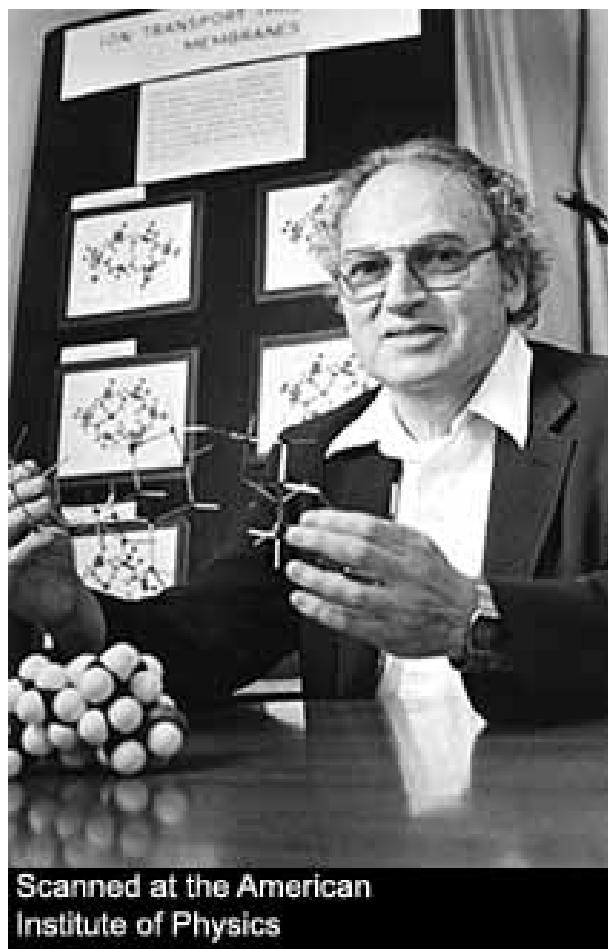
Hauptman

- математичар
- докторирал математика од областа на рендгенска кристалографија

Karle – Помош од сопругата



Директни методи



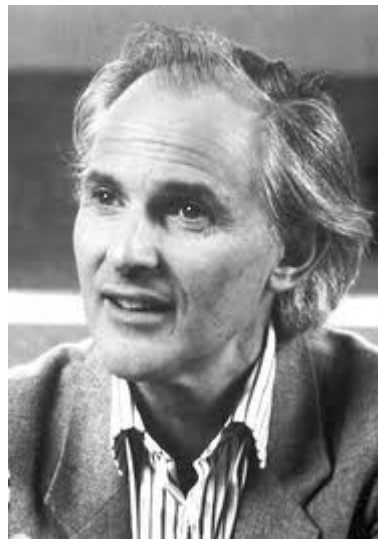
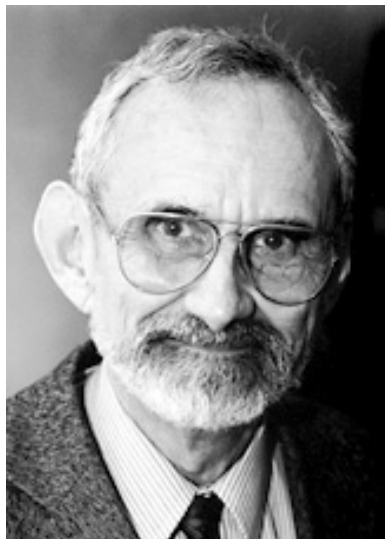
Овозможиле решавање на
кристални структури на
биолошки важни
супстанци:

- хормони
- витамини
- антибиотици

Robert F. **Curl**, Harold W. **Kroto**,
Richard E. **Smalley**

1996 - хемија

Откривање на фулерени

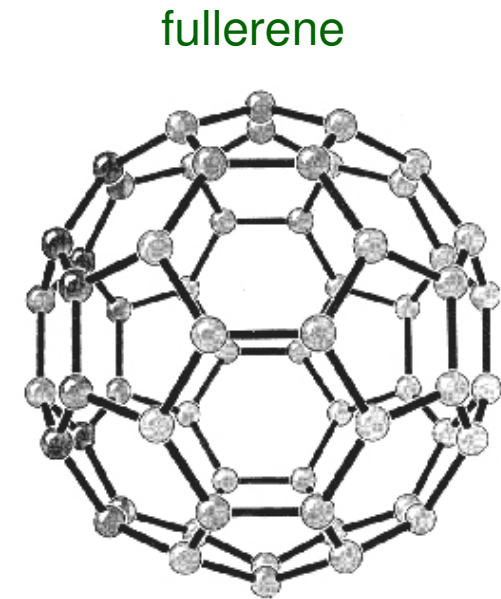
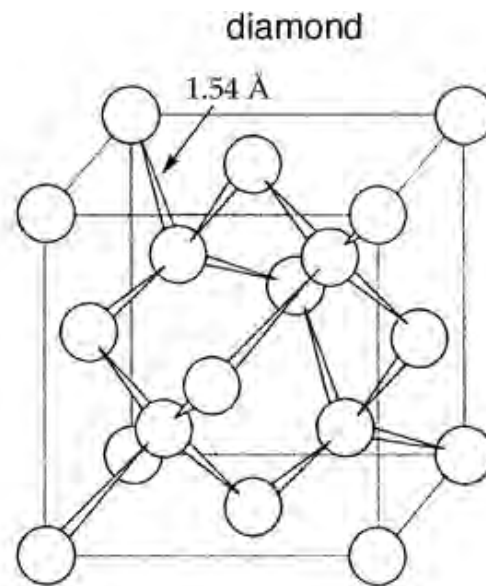
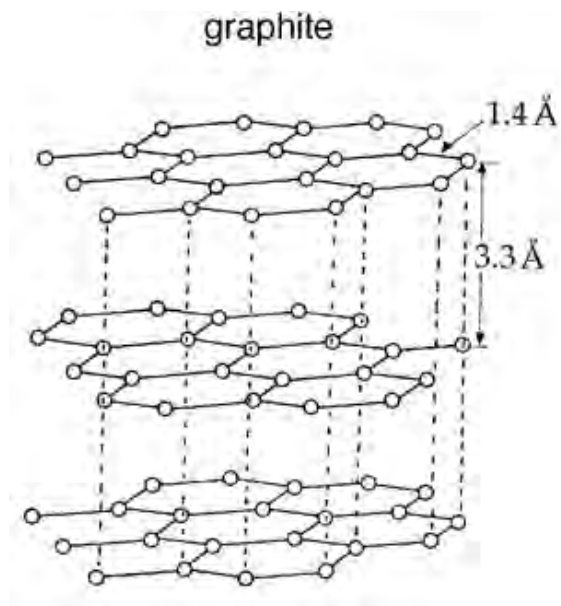


Buckminster Fuller



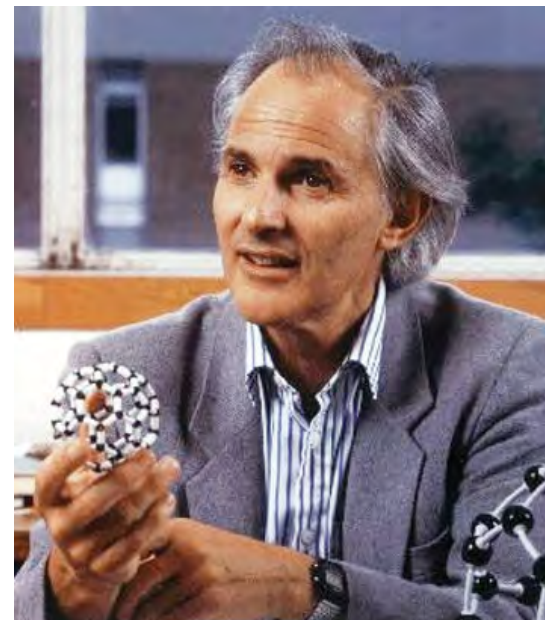
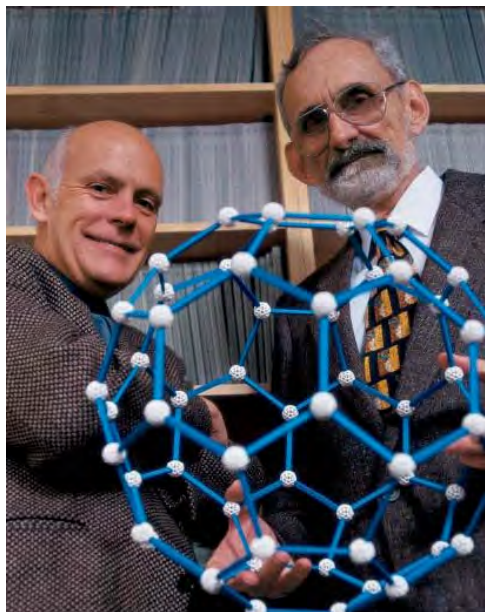
Монреал - Канада

графит - дијамант - фулерен

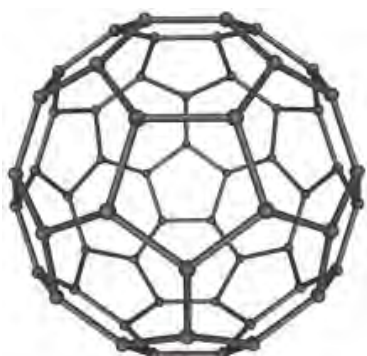
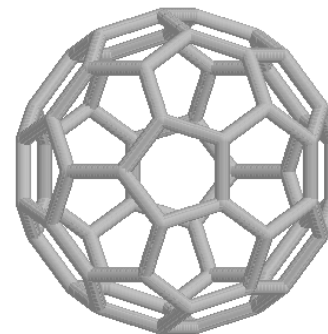
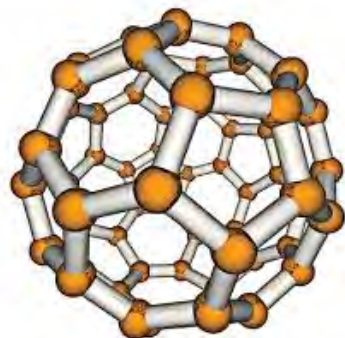
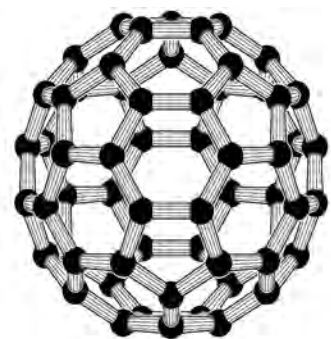


12 петоаголници
20 шестоаголници
60 C атоми

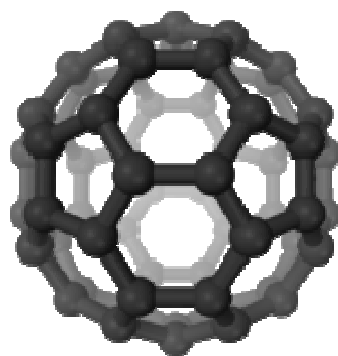
Секој со својот модел



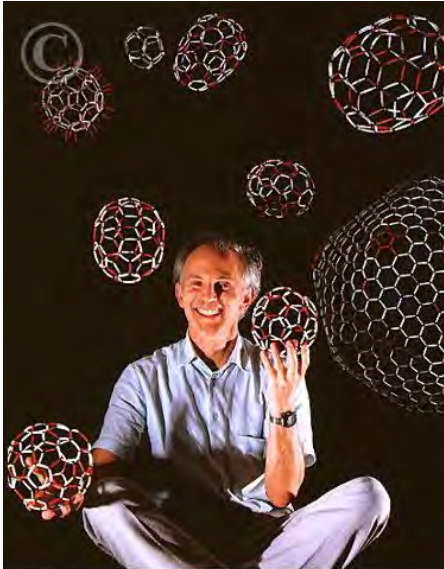
Варијацији на модели



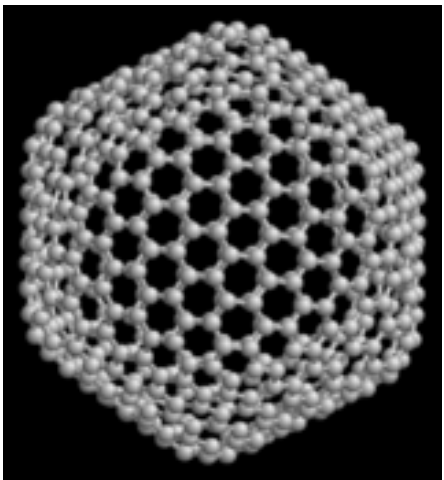
▲ 풀러렌의 구조



Разни видови фулерени



h411035 [RM] © www.visualphotos.com



$C_{20} - C_{540}$

Сфери

Елипсоиди

Цевки

Примена:

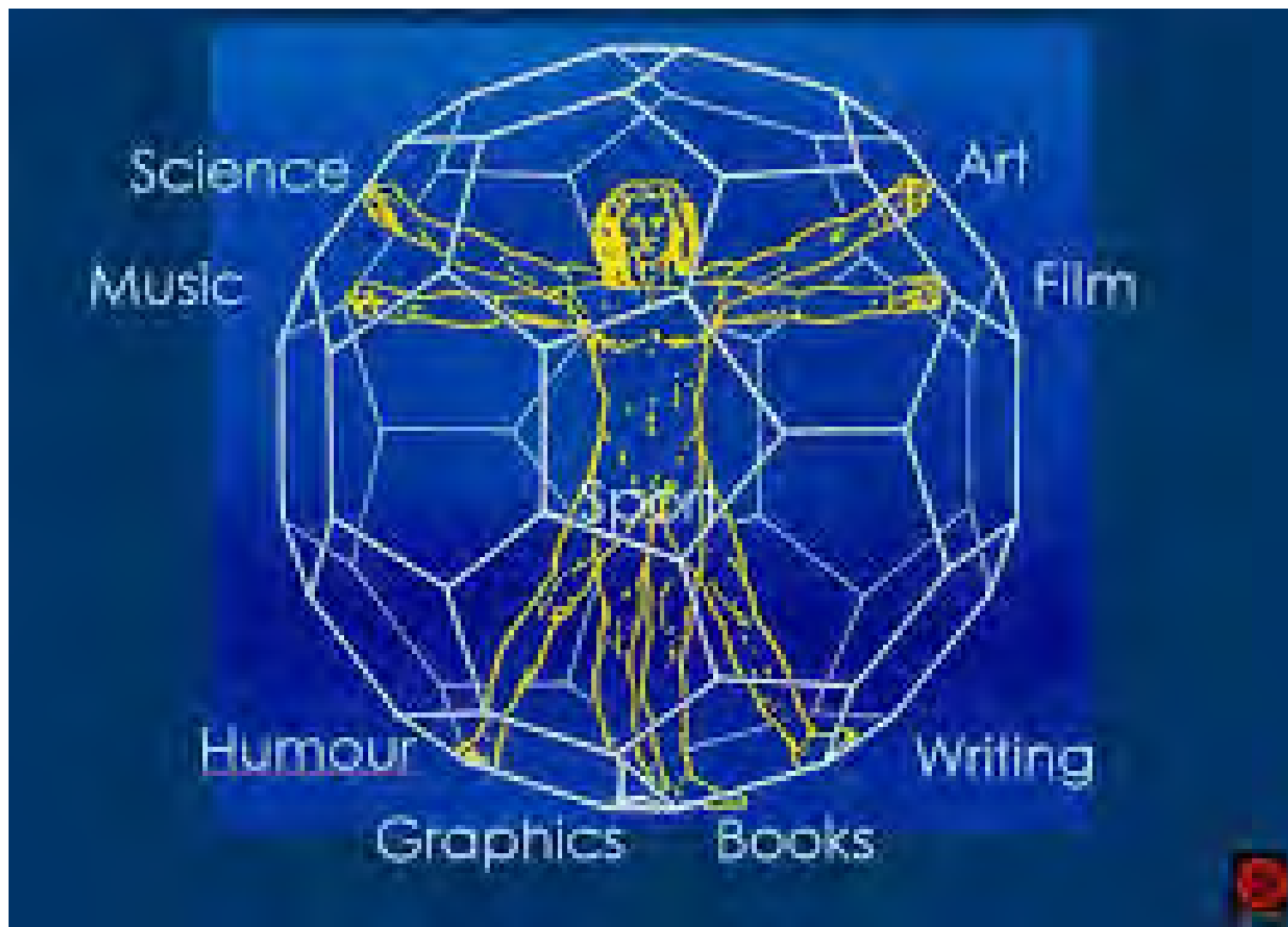
Медицина - антибиотици

Нанотехнологија

Хемија (разни раствори)

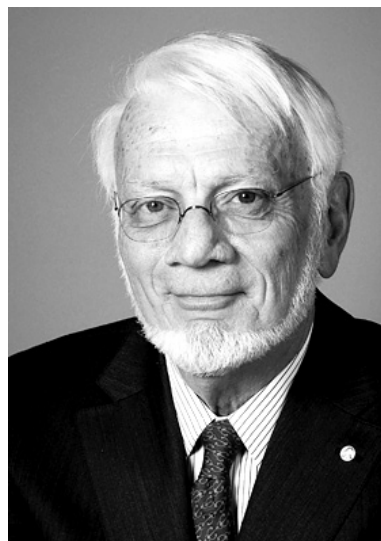
Квантна механика

Креативност без граници

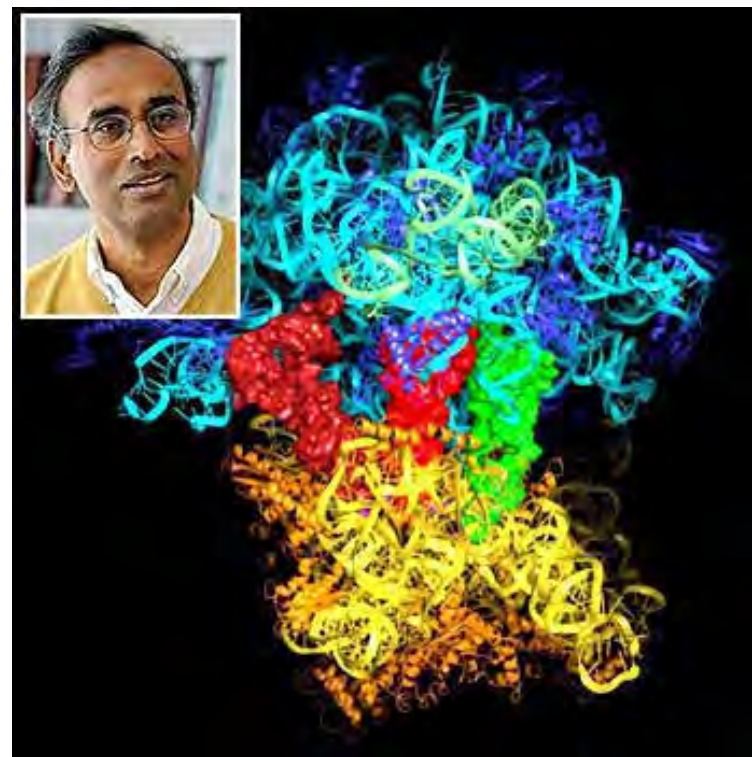
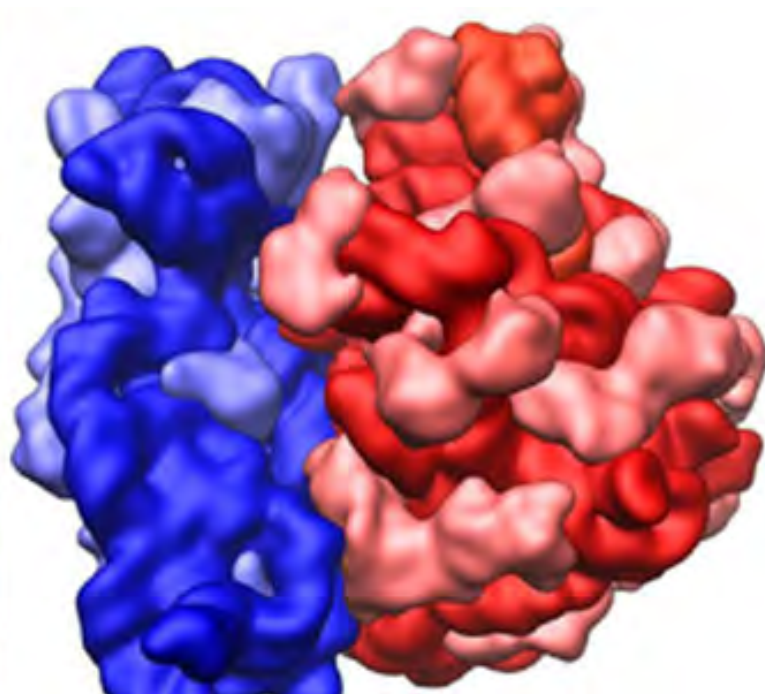


Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A.
Steitz, Ada E. Yonath
2009 - хемија

Изучување на структурата и функцијата на
рибозомите

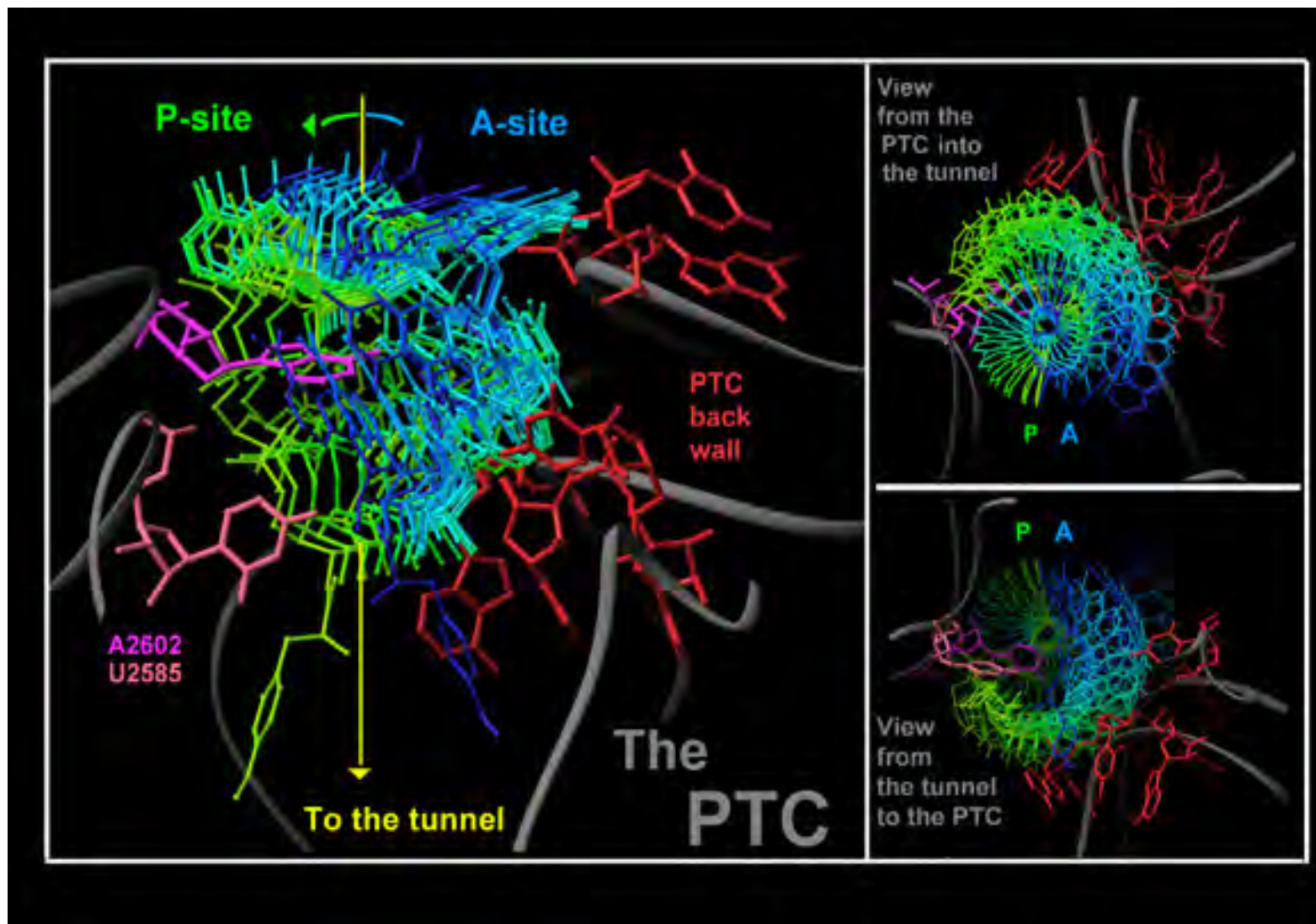


Модели на рибозоми

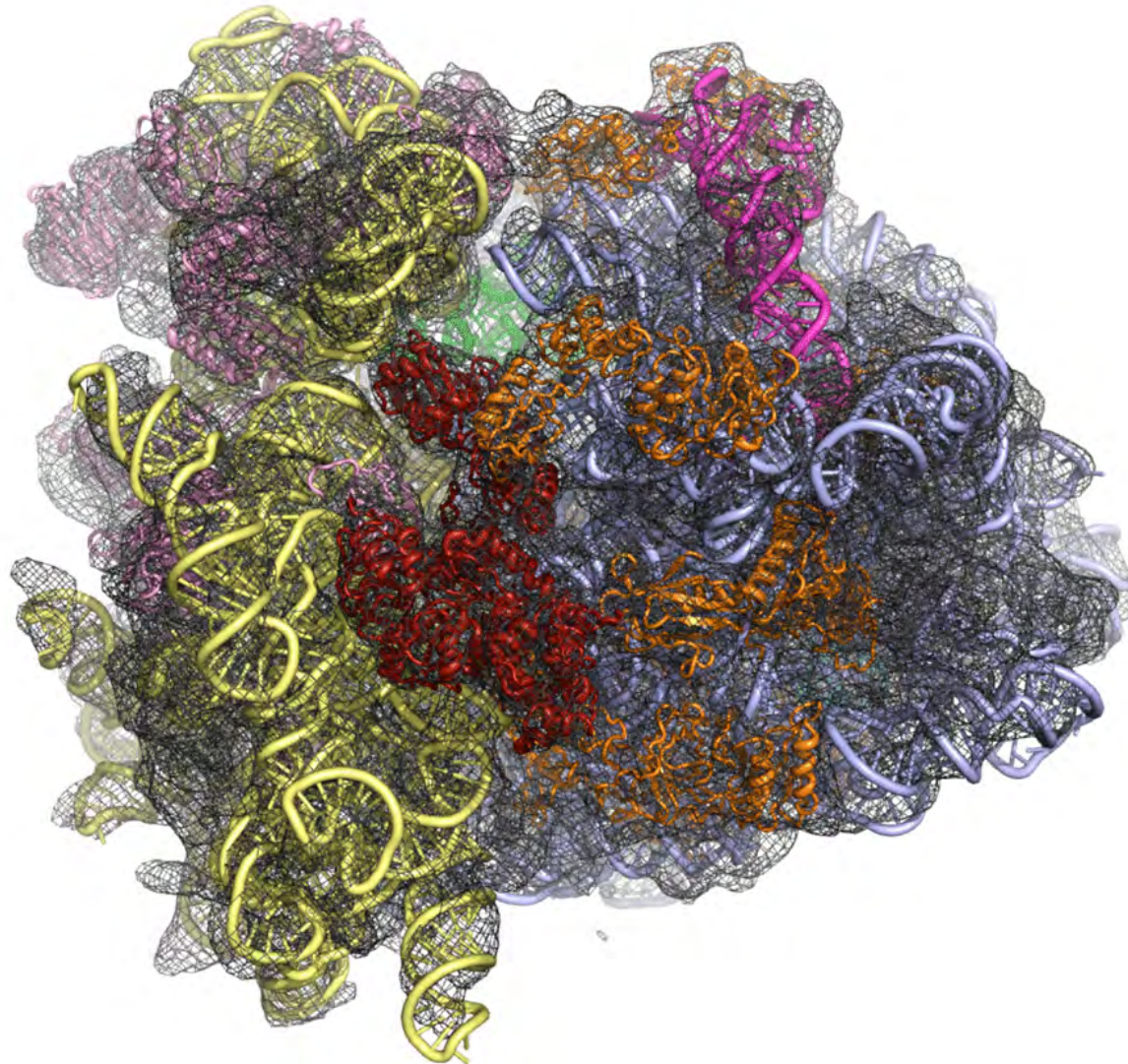


Мали органели изградени од протеини и DNA,
сместени во ќелиите на сите видови на живот

Структура на рибозом



Рибозомен комплекс



Andre Geim, Konstantin Novoselov
2010 - физика

Грандиозни експерименти во врска со
дводимензионалниот материјал графен



Ви личат ли овие двајца на Нобеловци ???



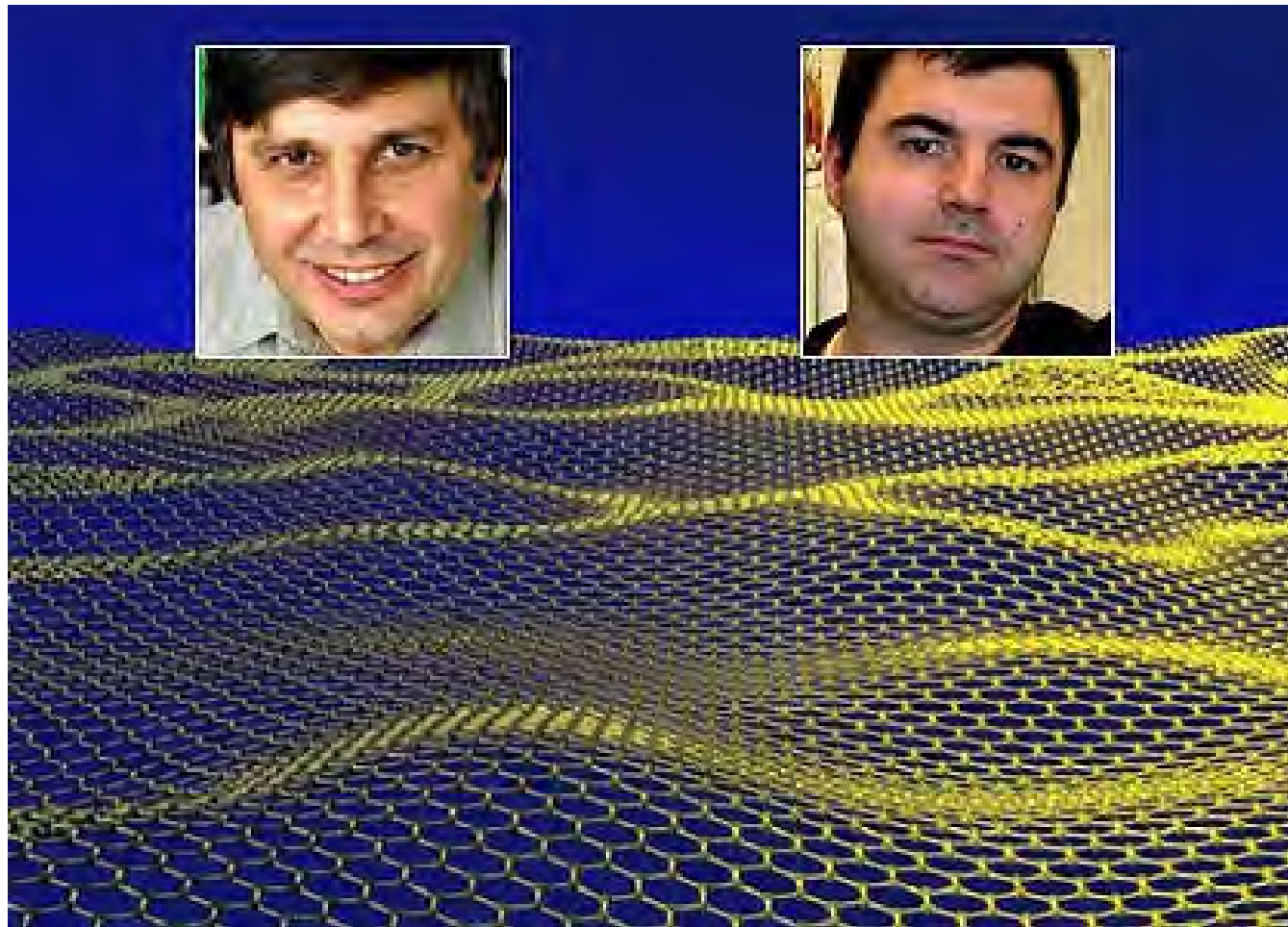
Novoselov во лабораторија



Geim со модел на графен



Непрегледна графенска површина



Графен - можна примена

До 2014 - нема практична примена

Претпоставки:

Композитен материјал

Фотоволтаик

Електроника

Биолошко инжинерство

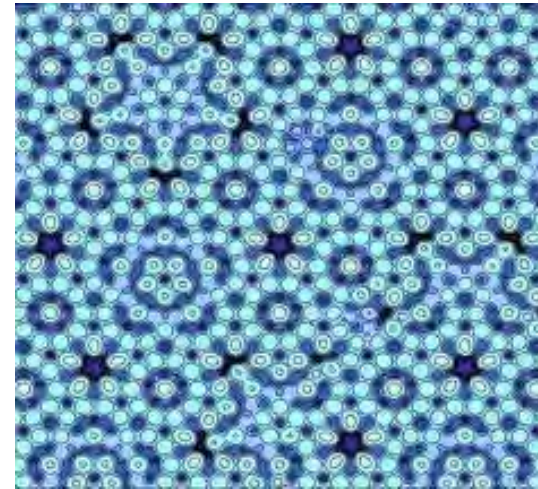
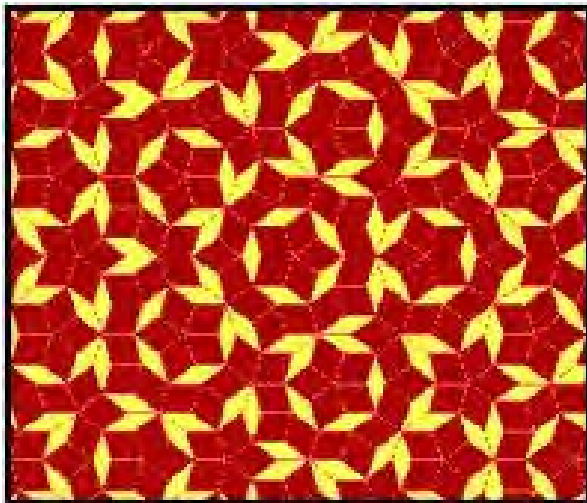
Складирање енергија

Филтрирање

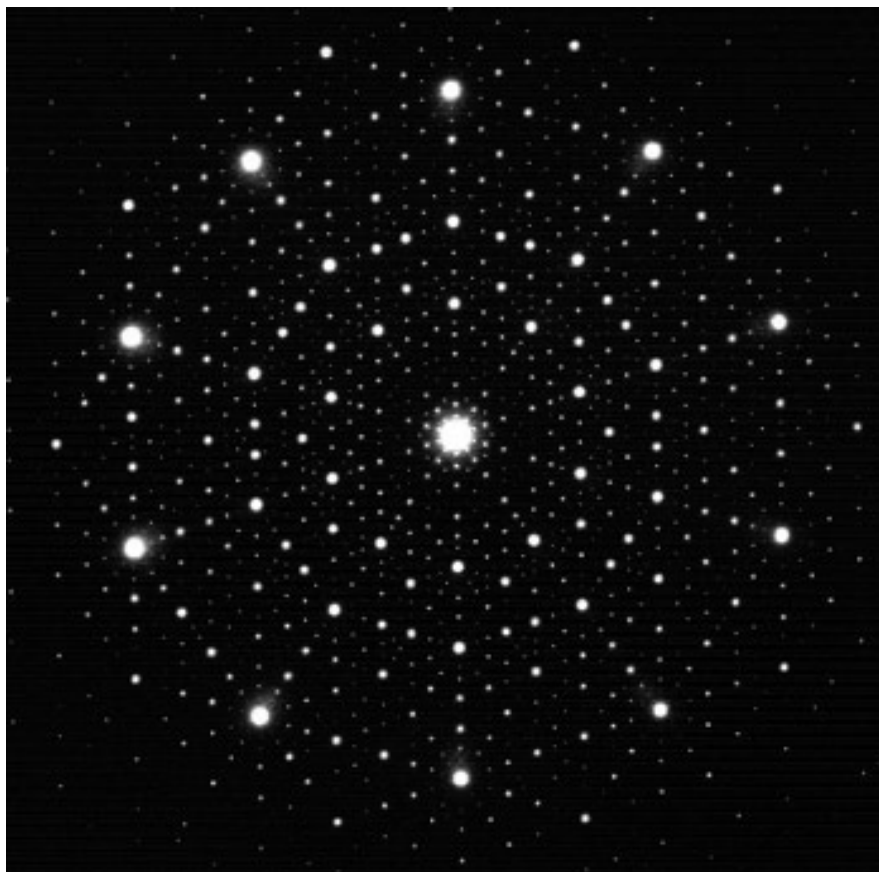
Dan Shechtman

2011 - хемија

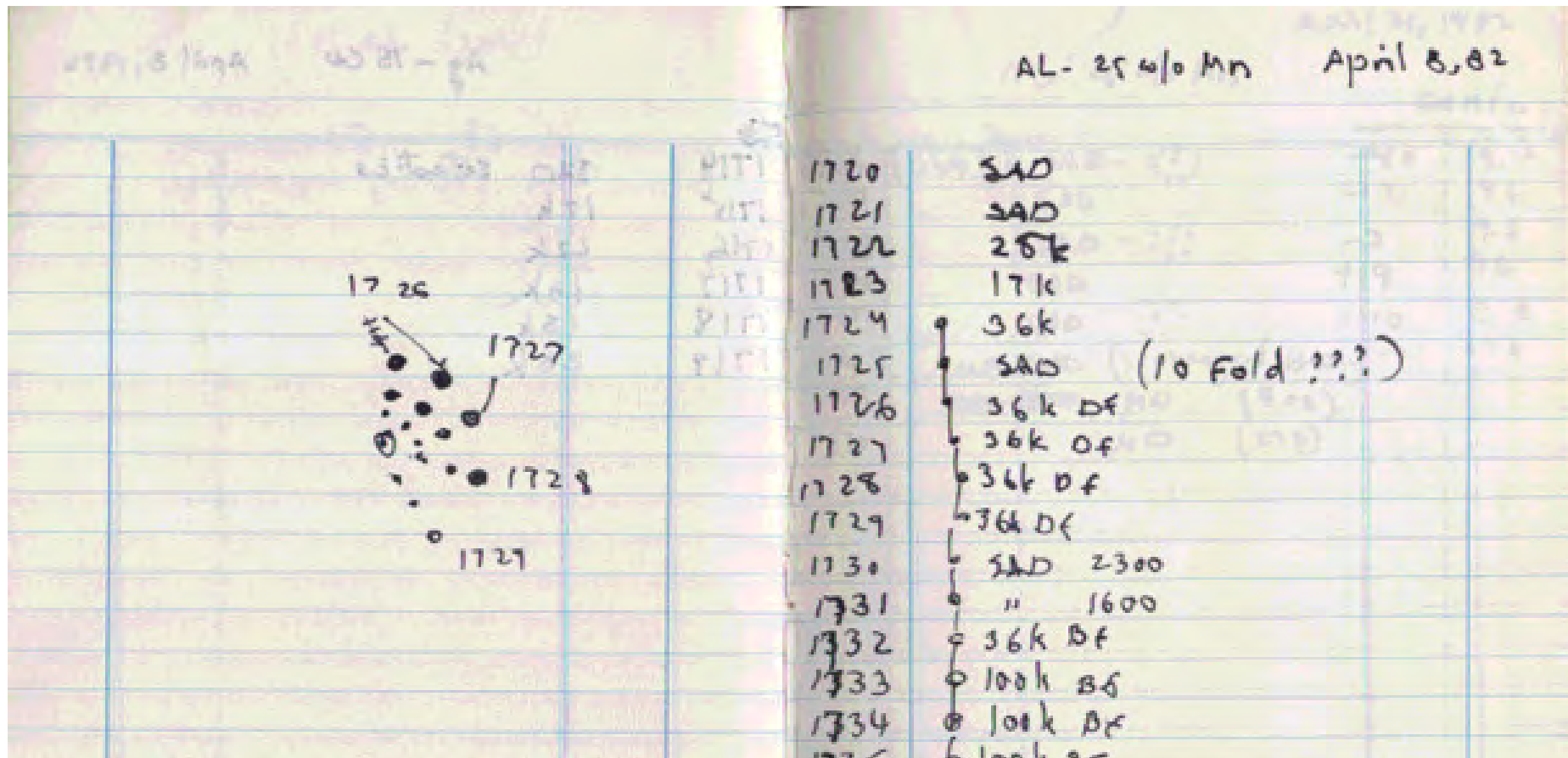
Откривање на квазикристалите



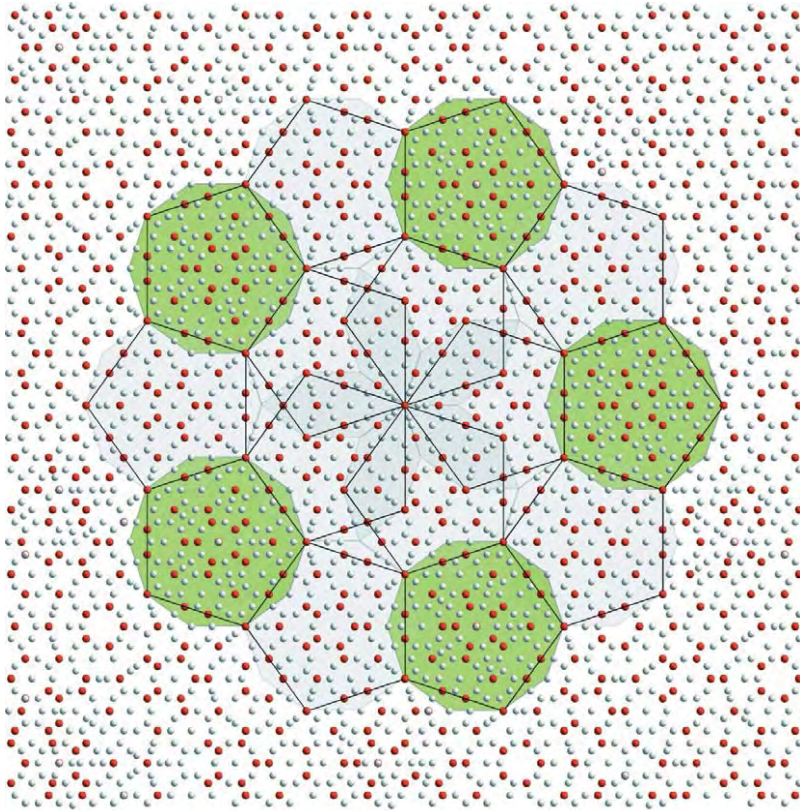
Експериментален доказ за постоење на квазикристали - 1982



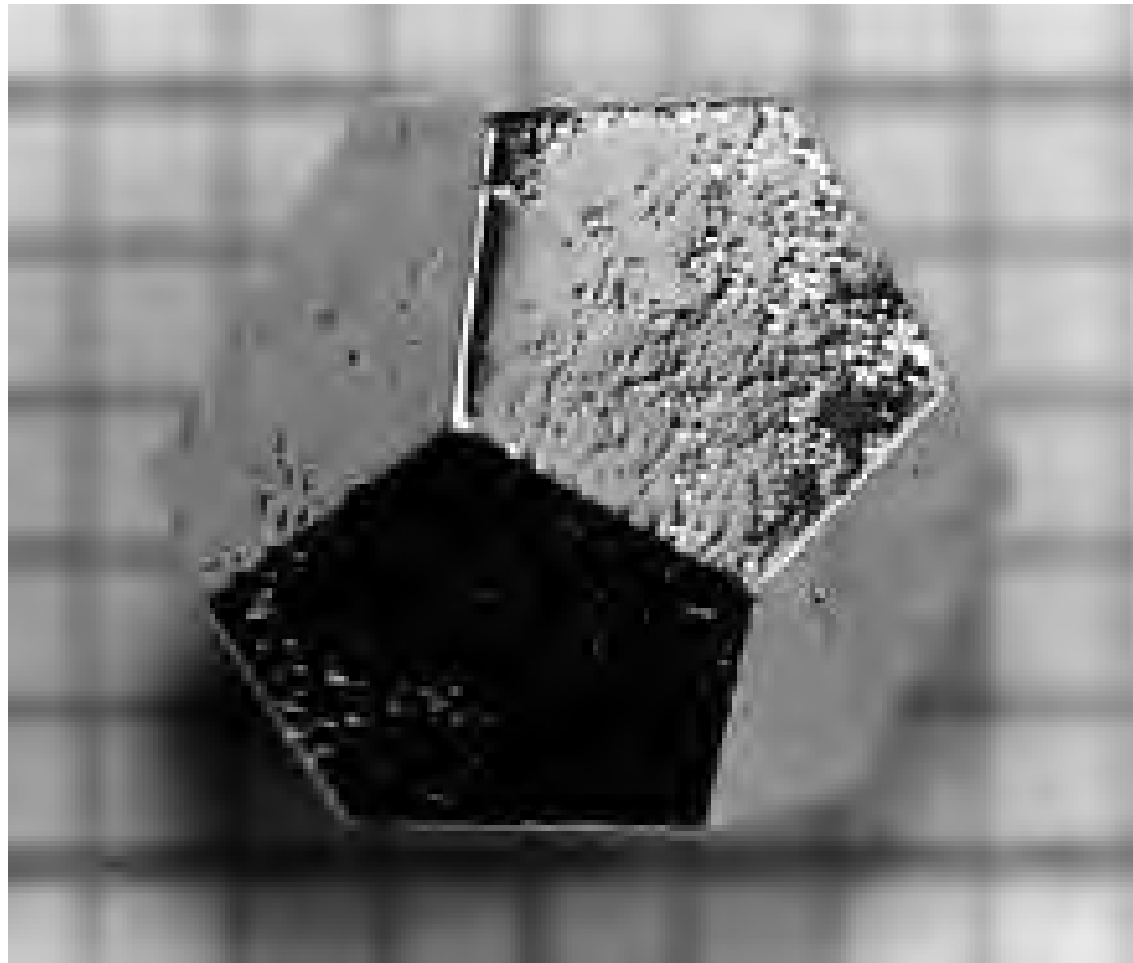
1982 - Запис во нотесот на Shechtman



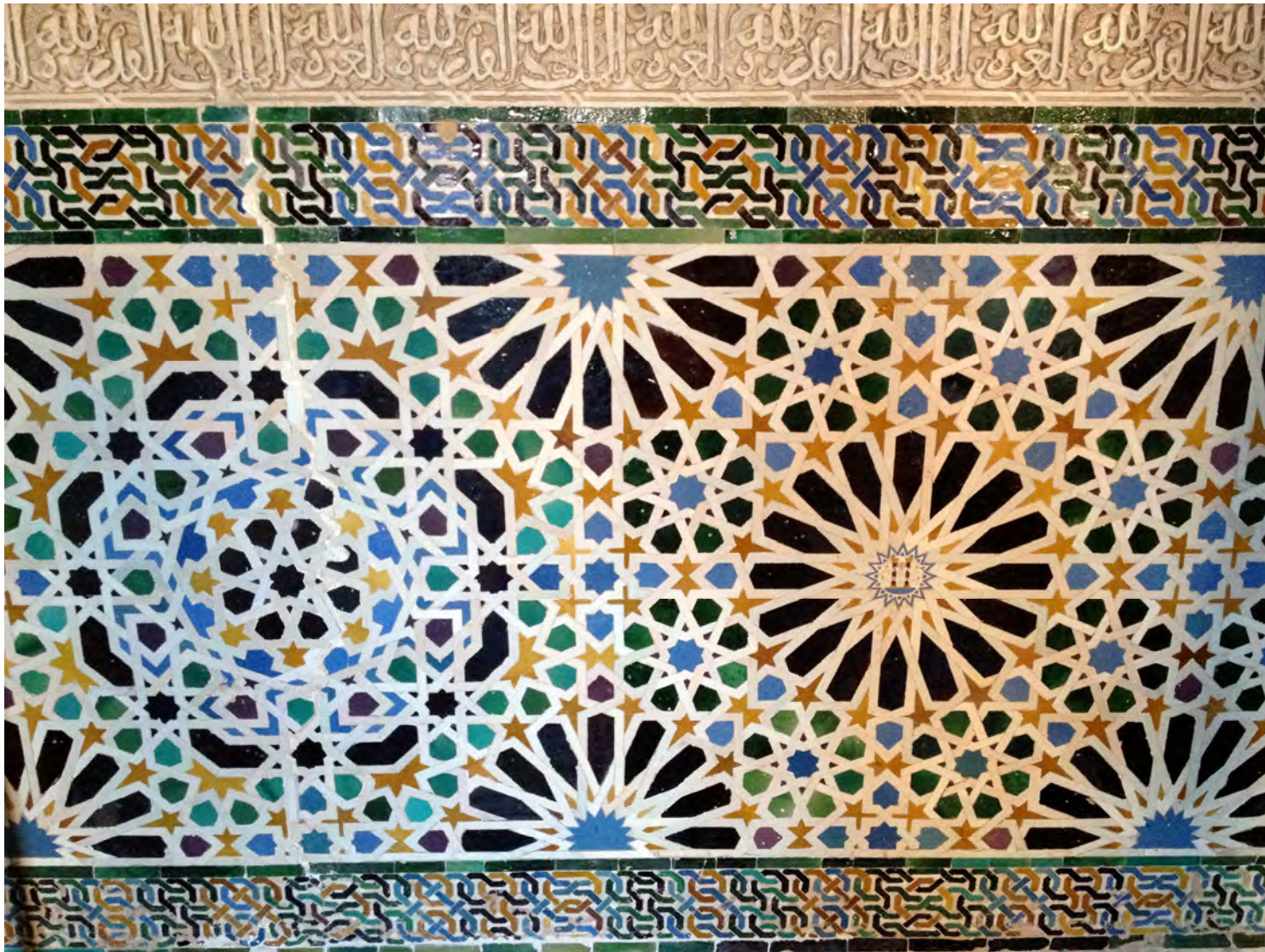
Структура на Al-Co-Ni квазикристал Shechtman со модел на икосиедар



Икосиедарски квазикристал на Ho-Mg-Zn



Апериодичен мозаик во палатата Алахамбра во Шпанија



Апериодичен мозаик во џамијата Исфахан во Иран



Дефиниција за кристал

До 1984:

Кристал е супстанца во која конститuentите (атомите, молекулите или јоните) се правилно подредени, формирајќи притоа тридимензионално повторлив образец.

Сите кристали поседуваат транслациони периодични својства.

Од 1984:

Под “кристал” се подразбира секоја цврста супстанца која има значително дискретен дифракционен дијаграм.

Robert J. Lefkowitz, Brian K. Kobilka
2012 - хемија

Испитување на структурата и функцијата на
G -протеините спрегнати со рецептори



Конформационен приказ на G-протеин и рецептор



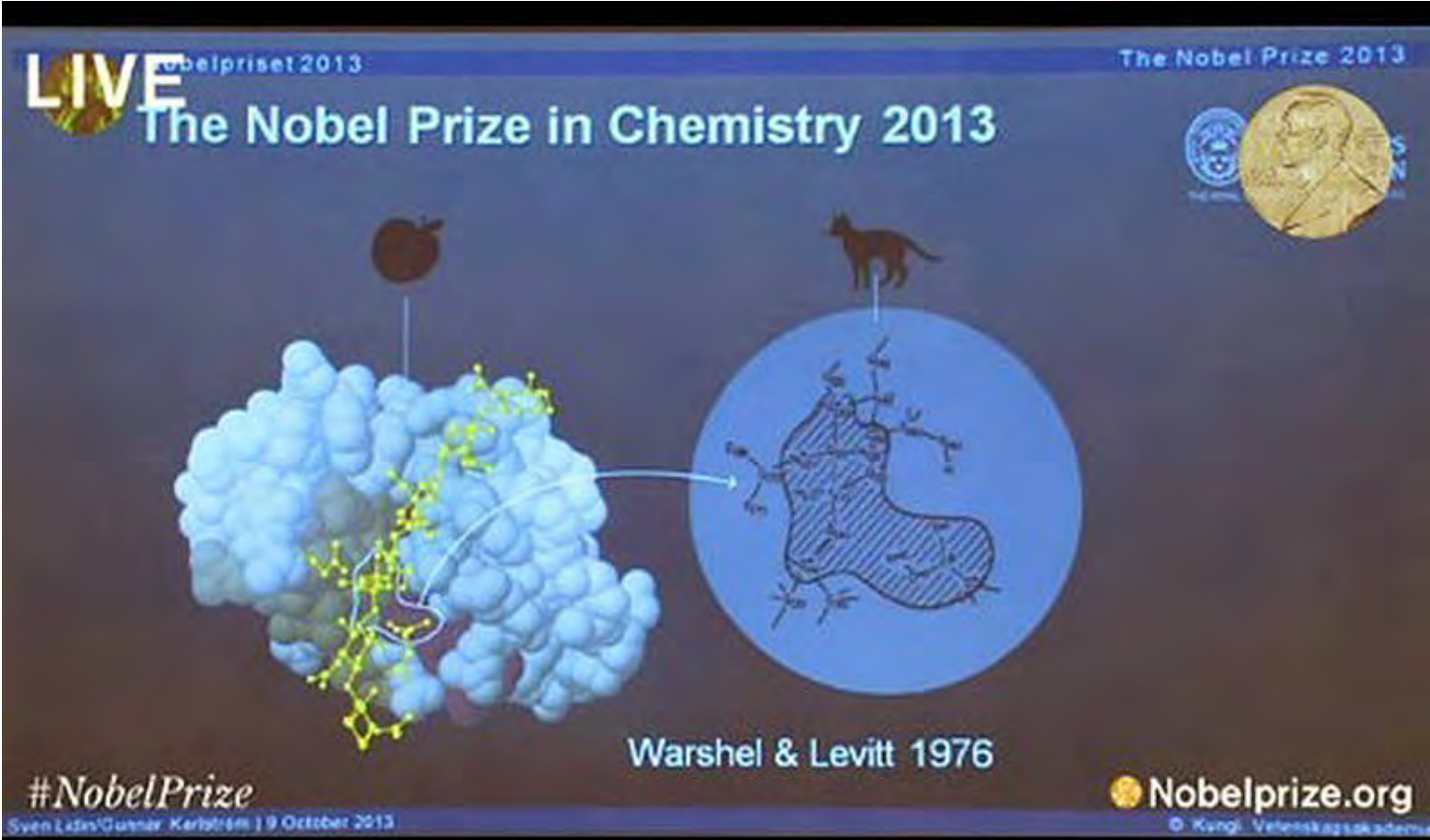
Martin Karplus, Michael Levitt, Ariel Warshl

2013 - хемија

Развој на т.н. повеќестепени модели
(multiscale models) за комплексни хемиски
системи



Комплексен систем конструиран со комбинација на класичен и квантен пристап



The image is a graphic for the Nobel Prize in Chemistry 2013. It features a dark blue background with a light blue banner at the top. The banner contains the text "LIVE Nobelpriset 2013" on the left and "The Nobel Prize 2013" on the right. Below the banner, the text "The Nobel Prize in Chemistry 2013" is prominently displayed in white. To the right of this text is the Nobel Prize logo and a gold medal. The central part of the graphic shows a 3D molecular model of a protein with a yellow stick structure and a blue surface representation. A white arrow points from the yellow structure to a circular inset showing a 2D molecular structure. Above the circular inset is a silhouette of a dog. Below the circular inset, the text "Warshel & Levitt 1976" is written in white. At the bottom left, the hashtag "#NobelPrize" is displayed, and below it, the text "Sven L. Almqvist, Karolinska | 9 October 2013". At the bottom right, the website "Nobelprize.org" is shown, along with the text "© Kungl. Vetenskapsakademien".

LIVE Nobelpriset 2013

The Nobel Prize 2013

The Nobel Prize in Chemistry 2013

Warshel & Levitt 1976

#NobelPrize

Sven L. Almqvist, Karolinska | 9 October 2013

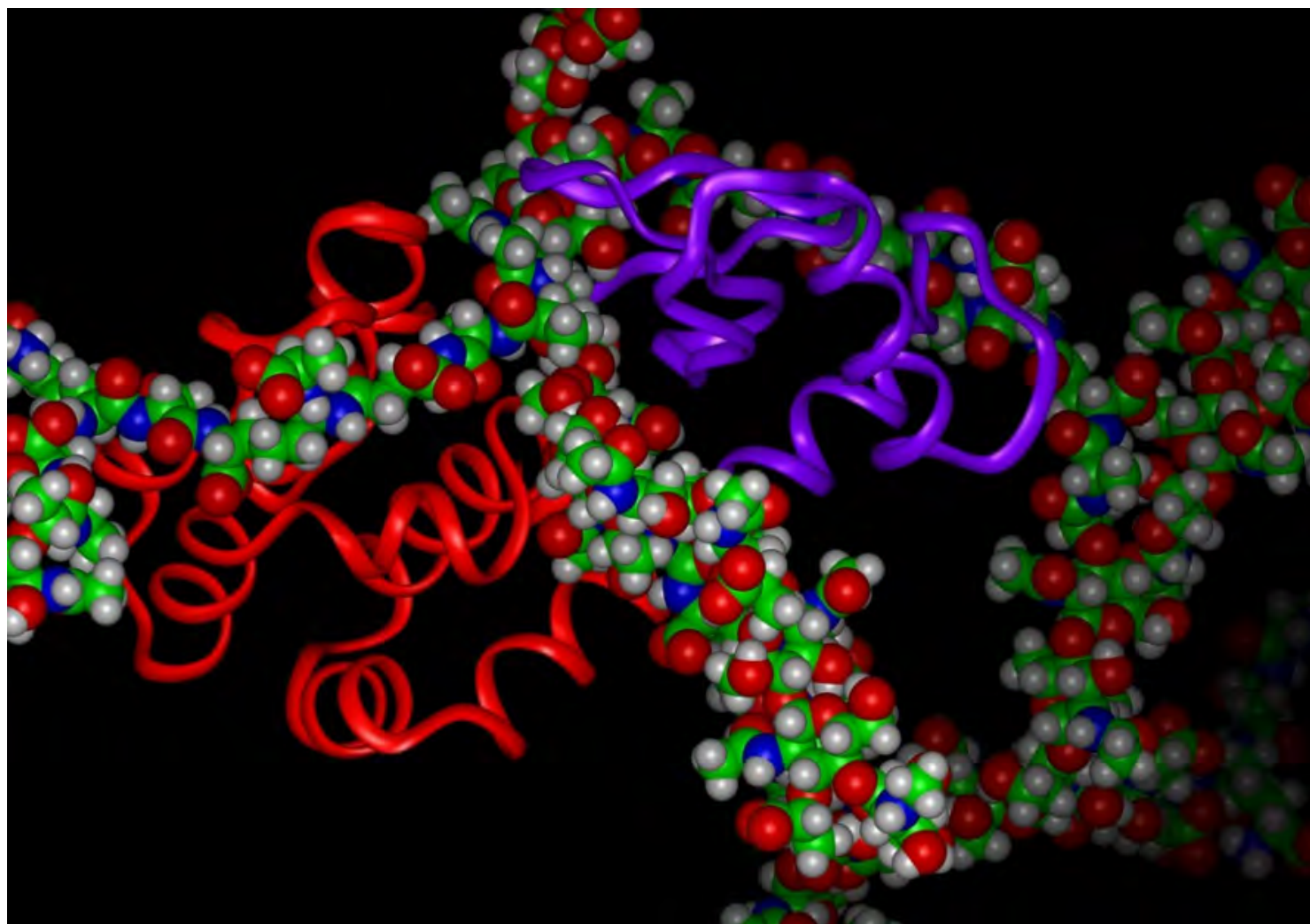
Nobelprize.org

© Kungl. Vetenskapsakademien

Лентест модел на комплексна структура



Модел на комплексна структура



Како заклучок

Научниците треба:

да избегнуваат да робуваат на предрасудите, односно

да поседуваат смелост да ги стават под знак прашање веќе етаблираните научни сознанија



Кристалографијата во Македонија

Почетоци

Стефан Поцев

S. Pocev, G. Johansson

An **X-ray investigation** of the **coordination** and the hydrolysis of the **uranium(IV) ion** in aqueous perchlorate solutions

Acta Chem. Scand. 27, 2146–2160, **(1973)**.

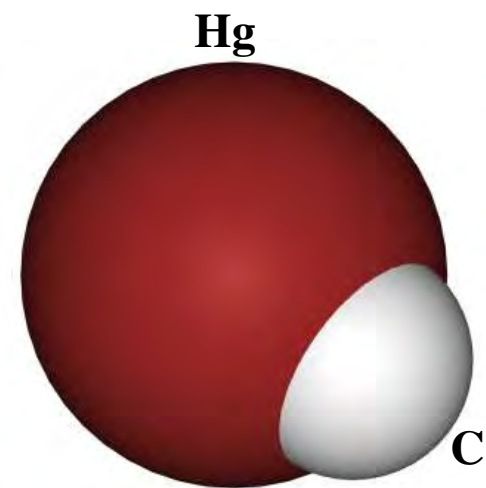
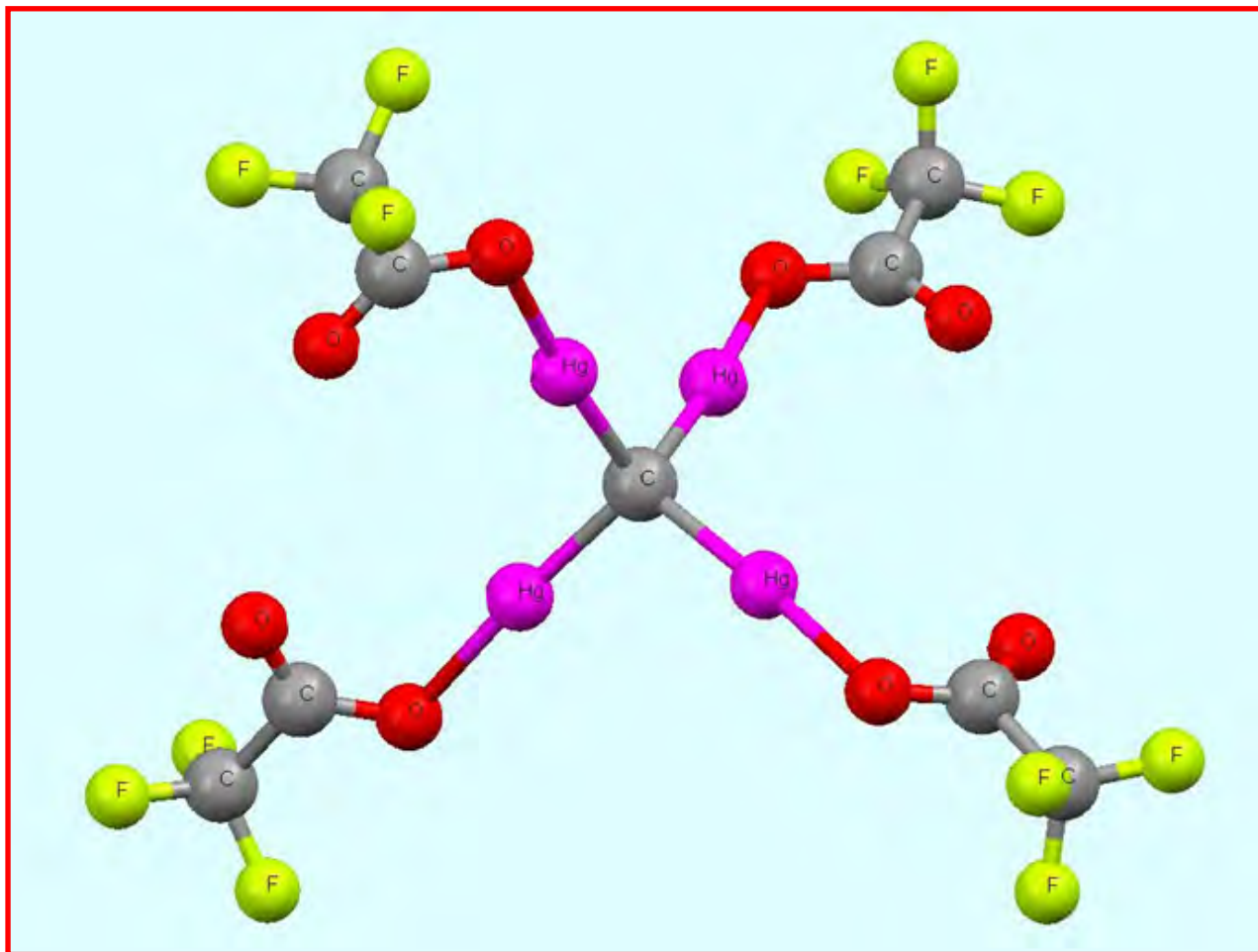
Глигор Јовановски

D. Grdenić, B. Kamenar, B. Korpar-Čolig, M. Sikirica, **G. Jovanovski**

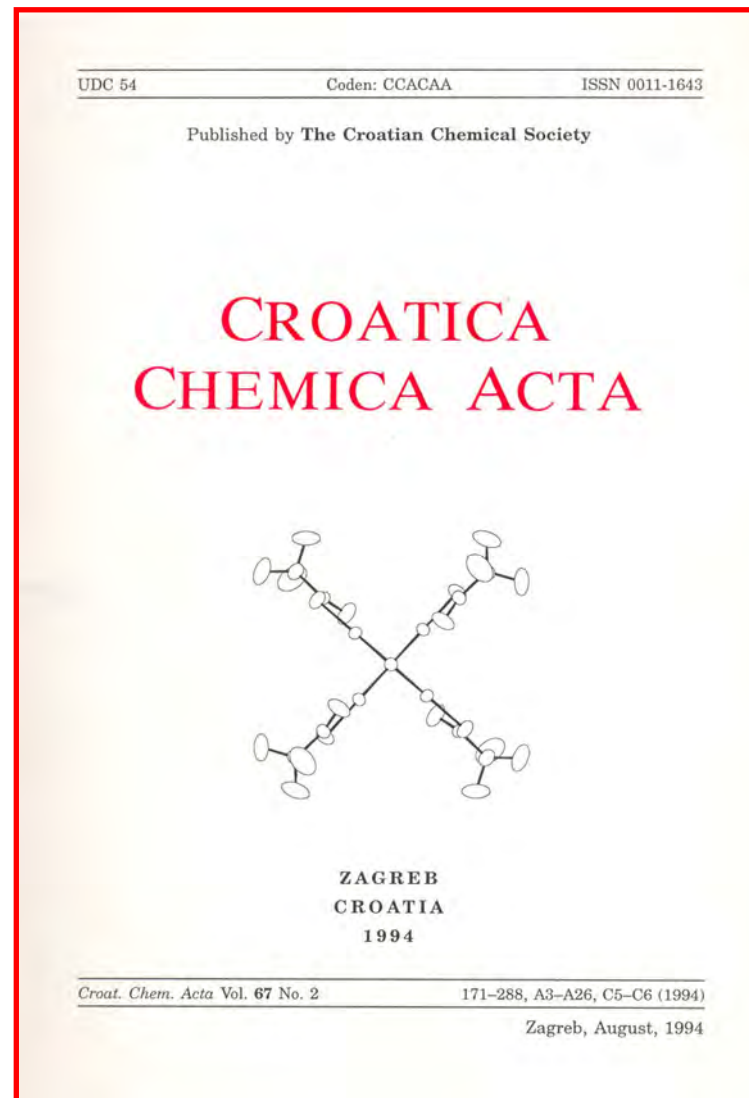
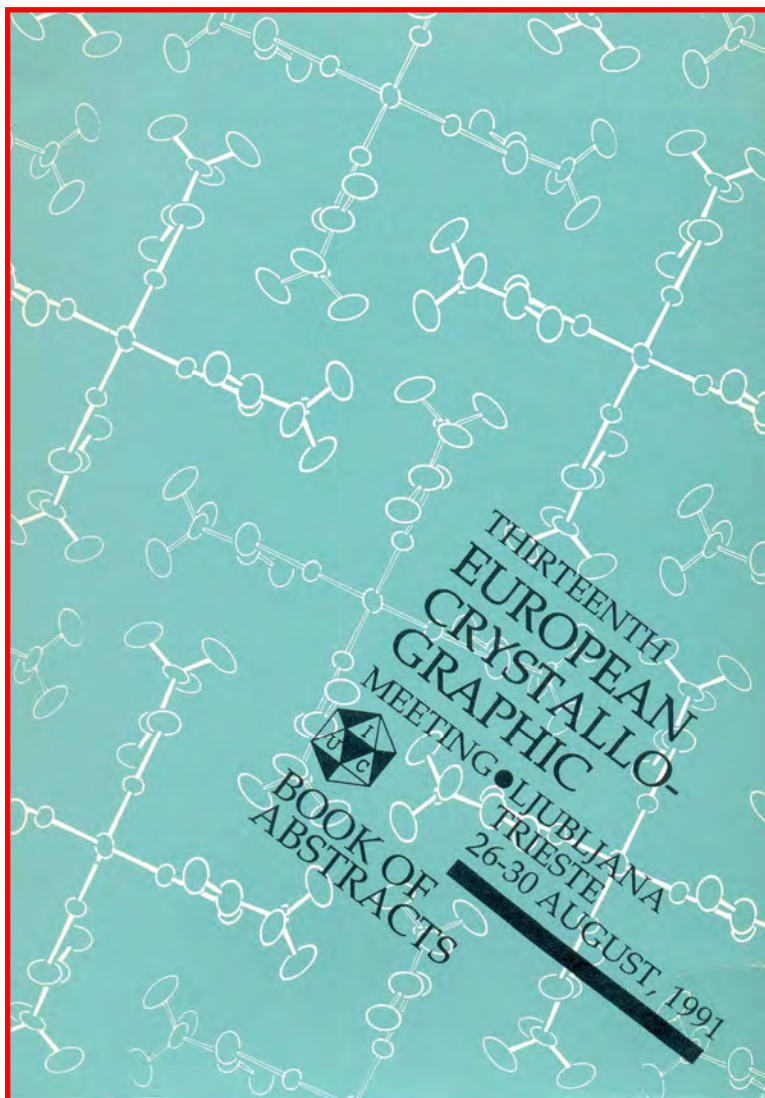
Tetrakis(trifluoroacetoxymcuri)methane and
Tetrakis(acetoxymcuri)methane as the Reaction Products of **Hofmann's Base** with the Corresponding Acid: **X-ray Crystallographic Evidence**

J. Chem. Soc., Chem. Comm. 646 **(1974)**.

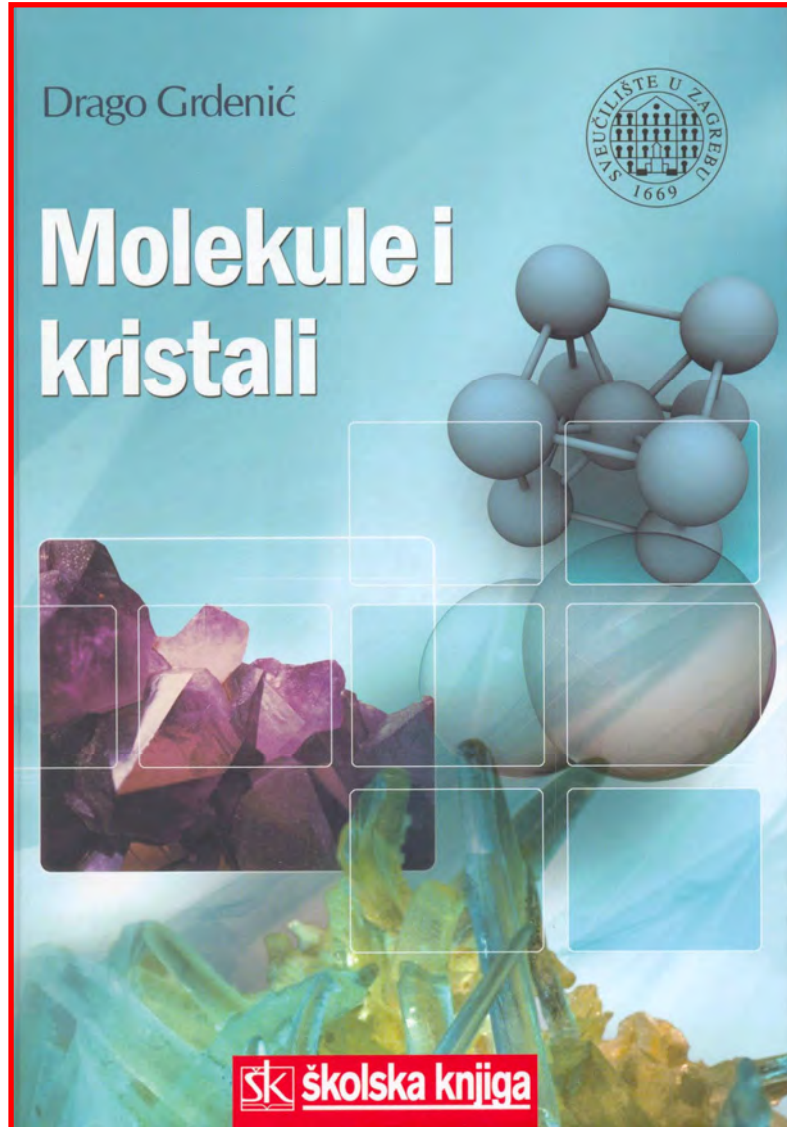
Почетоци



Насловни страни



Насловни страни

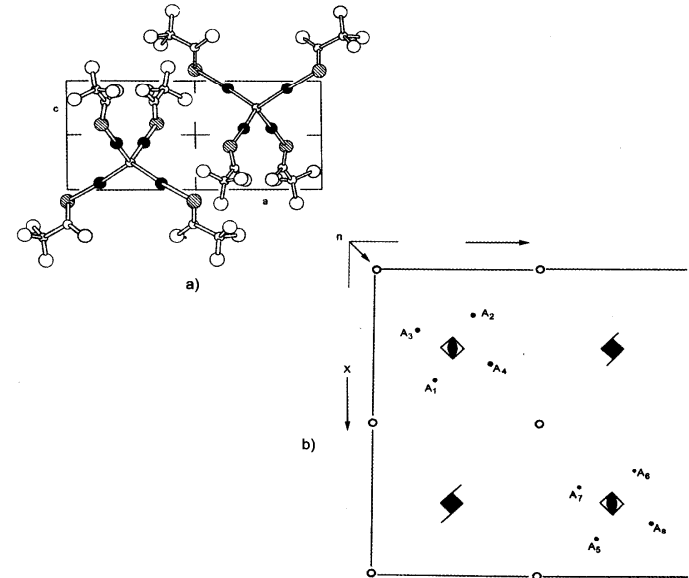


6. IONSKA VEZA

Na primjer, kristalna struktura difenilžive, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, pripada prostornoj grupi $C_{2h}^5 - P2_1/c$ (sl. 6.19). Jedinična ćelija dimenzija $a = 551,9$, $b = 834,1$, $c = 1166,3$ pm, $\beta = 112,78^\circ$, sadrži dvije molekule $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $Z = 2$, što znači da se živin atom nalazi u centru simetrije, jedinom posebnom položaju u toj grupi (sl. 6.19).

Ugljikovi i vodikovi atomi u općem su položaju, ali samo atomi jednog fenila, jer su s atomima drugog fenila vezani centrom simetrije. Slijedi da su kovalentne veze C – Hg – C kolinearne, živin valentni kut da je 180° , a molekula planarna, svi atomi u jednoj ravnini. To zahtijeva prostorna grupa simetrije, neovisno o eksperimentu i točnosti mjerenja.

Zanimljiva je kristalna struktura tetrakis(trifluoroacetoksimerkurio)metana, $\text{C}(\text{HgOCOCF}_3)_4$. Jedinična ćelija tetragonskih kristala, kojoj su dimenzije: $a = 1286,6$ i $c = 611,1$ pm, sadrži dvije molekule u kojima je ugljikov atom vezan za četiri živina atoma, to jest svi vodikovi atomi u molekuli metana zamijenjeni su živinim atomima (sl. 6.20.a).



Sl. 6.20. Struktura tetragonskoga kristala tetrakis(trifluoroacetoksimerkurio)metana, $\text{C}(\text{HgOCOCF}_3)_4$. a) Kao cijela molekula, tako i ugljikov atom zajedno s četiri živina atoma ima simetriju inverzne osi $\bar{4}$ blisku simetriji tetraedra. b) Prostorna grupa $C_{4h}^1 - P4_2/n$ sastoji se od centra simetrije (označena kružićem), te inverzne osi $\bar{4}$ i helikoidalne 4_2 okomitih na kliznu ravninu n , pa se živini atomi u općem položaju (x, y, z) ponove osam puta u točkama od A_1 do A_8 .

Во продолжение

Докторски дисертации

Стефан Поцев, 1978 - Загреб

Глигор Јовановски, 1981 - Загреб

Анета Мирчева, 1985 - Љубљана

Орхидеја Групче, 1994 - Скопје

Панче Наумов, 2004 - Токио

Томче Рунчески, 2014 - Штутгарт

Метални сахаринати

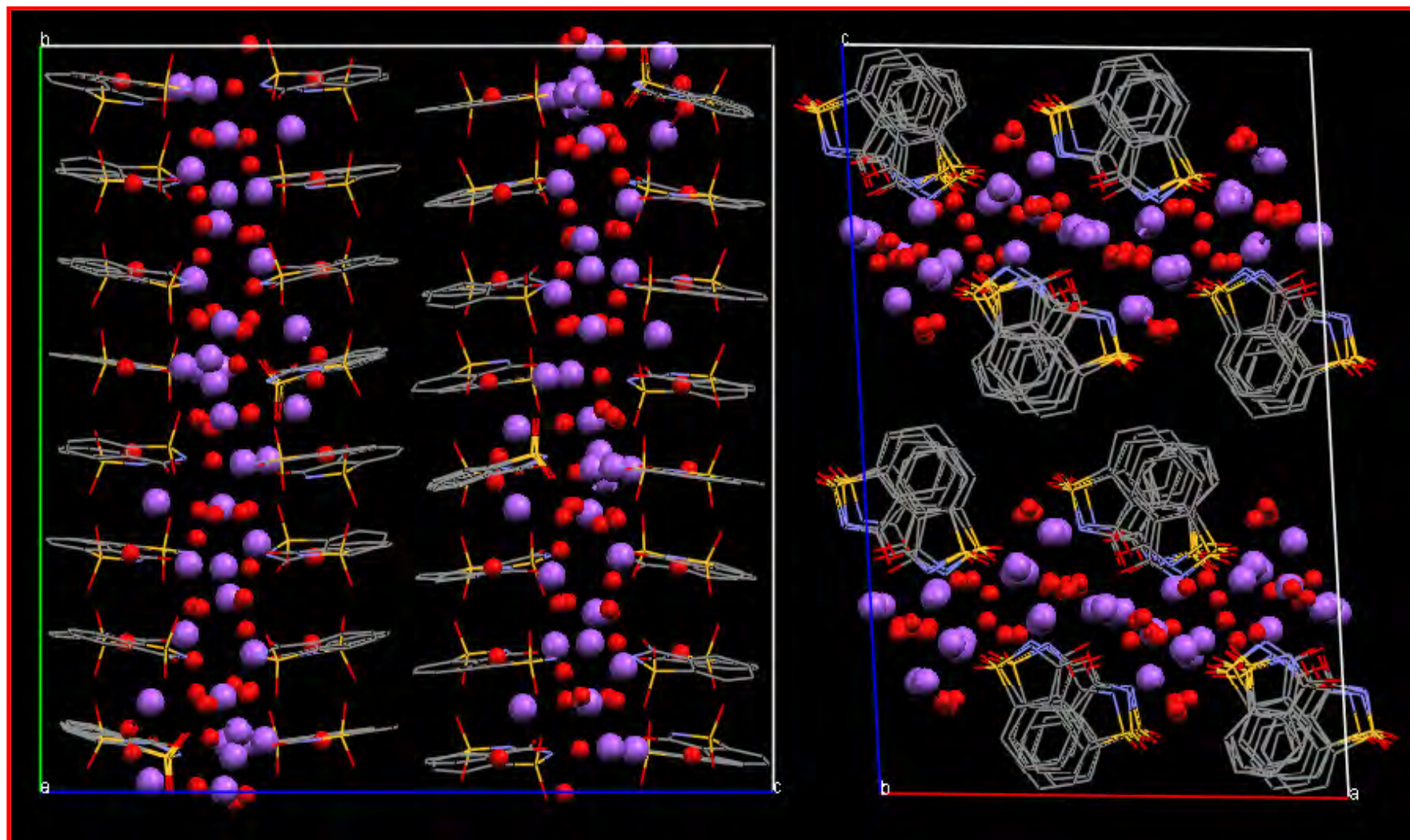
P. Naumov, G. Jovanovski, O. Grupče, B. Kaitner, D. A. Rae, S. W. Ng,

Crystal structure of the sodium saccharinate,
 $\text{Na}_{64}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_{64} \cdot 120\text{H}_2\text{O}$,
Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 1251–1254, 2005

$V = 15.6 \text{ nm}^3$

$Z = 64$

Метални сахаринати



Метални сахаринати

1982-2011

Објавени вкупно **35 труда** од областа на метални сахаринати од страна на македонски кристалографи

Минерали од Македонија

1999-2011

Објавени **9 труда** од македонски кристалографи од областа на структурни истражувања на минерали

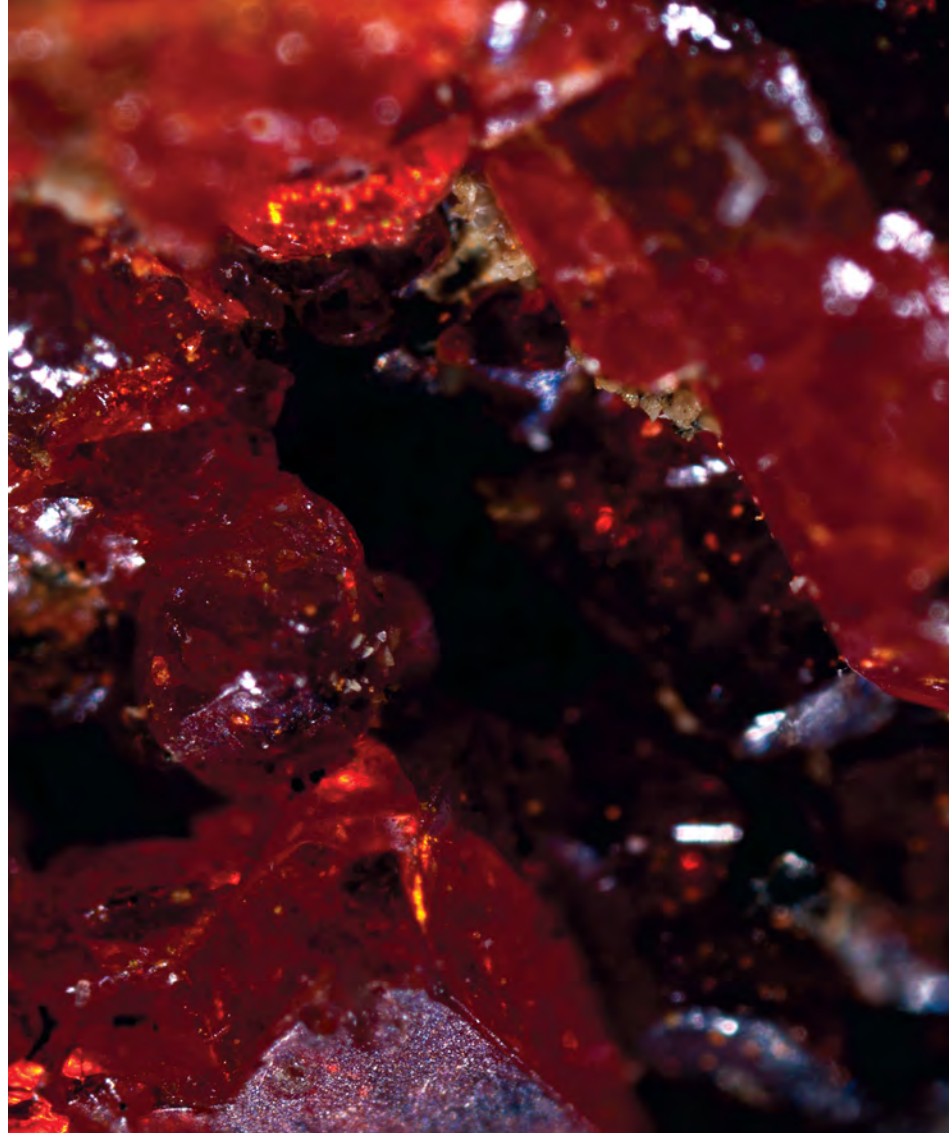
Кијанит, Al_2SiO_5



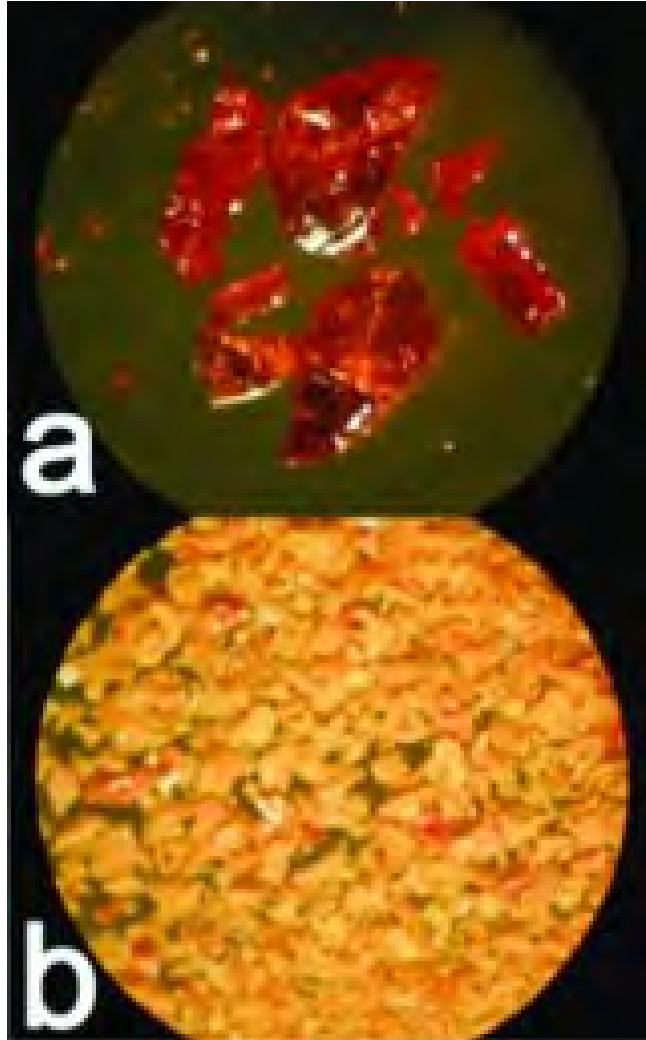
Флуорит, CaF_2



Реалгар



Realgar \Rightarrow Pararealgar



Realgar

Pararealgar

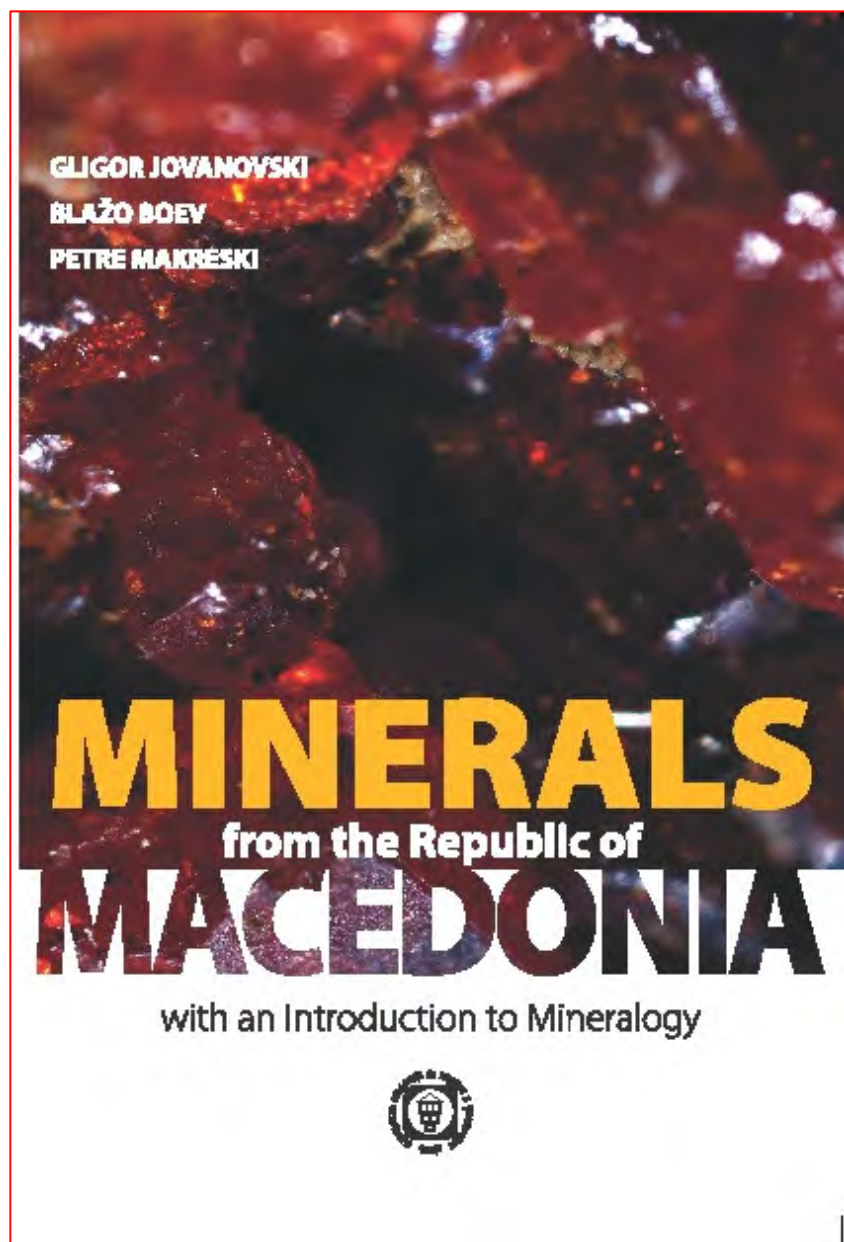
Минерали од Македонија

P. Naumov, P. Makreski, Gj. Petruševski, T. Runčevski,
G. Jovanovski,

Visualization of a Discrete Solid-State Process with
Steady-State X-ray Diffraction: Observation of **Hopping
of Sulfur Atoms in Single Crystals of Realgar**,

J. Am. Chem. Soc. **132**, 11398–11401, **2010**.

Монографија

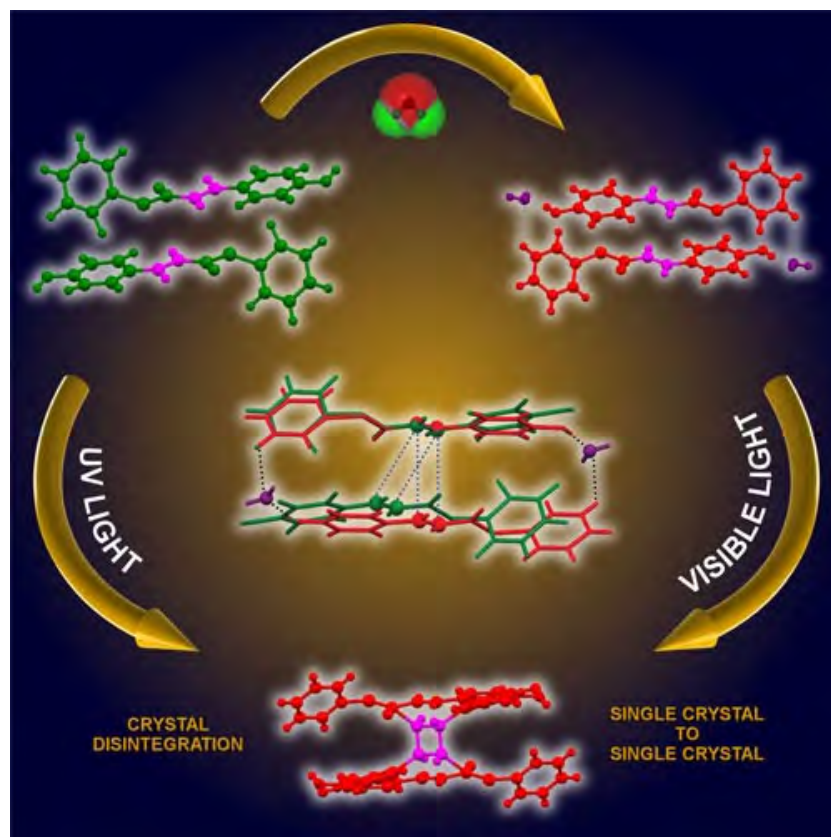


Наумов - Јапонија + ОАЕ

2000-2013

Групата на Панче Наумов има објавено **50 труда** од областа на кристалографијата (структурната анализа)

First Direct Evidence for Visible-Light-Induced Photodimerization of a Photoactive Yellow Protein (PYP) Chromophore Model in a Single Crystal, Panče Naumov et al.,



Chemistry - A European Journal
2013, 19, 8094–8099

Насловна страна

Насловна страна

[View Article Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue](#)

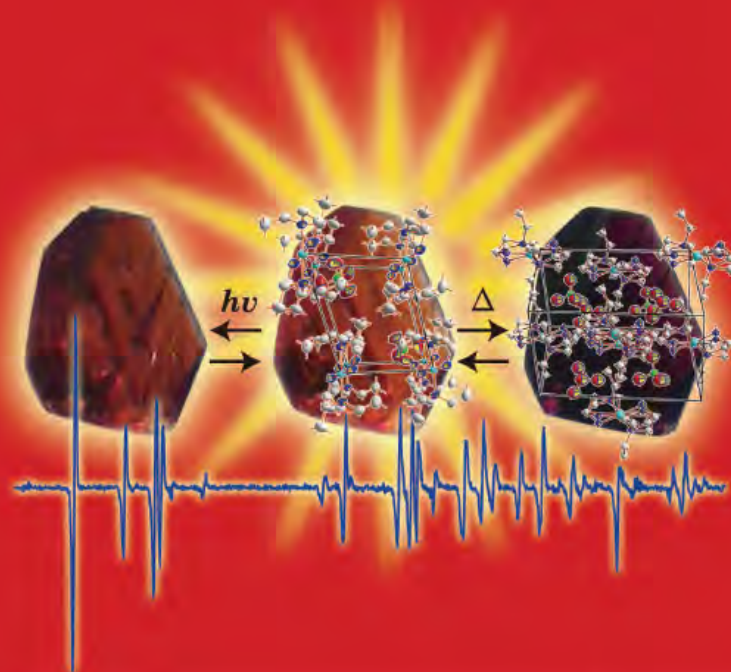
ChemComm

Chemical Communications

www.rsc.org/chemcomm

Number 14 | 14 April 2006 | Pages 1457–1568

ChemComm, 14, 2006, 1457–1568, © 2006 RSC Publishing



ISSN 1359-7345

RSC Publishing

COMMUNICATION

Panče Naumov, Kenji Sakurai, Toru Asaka, Alexei A. Belik, Shin-ichi Adachi, Junichi Takahashi and Shin-ya Koshihara
Photoinduced phase transition of coordinatively unsaturated d^9 metal centers within the thermal hysteresis of the spin exchange interaction

Панче Наумов со Харолд Крото



Сулфати, фосфати,....

1986-1999

Изучувани се структурните карактеристики на разни сулфатни и фосфатни соли од страна на истражувачи од Македонија и објавени **14 трудови**

Други разновидни структурни истражувања

Објавени уште **32** кристалографски трудови

ВКУПНО

Објавени кристалографски трудови од
истражувачи од Македонија

140

Кристалографијата во образованието

Изучувањето на кристалографијата во
Македонија за првпат е воведено во

1983 година

на Институтот за хемија при ПМФ,
Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје

2011 - СХТМ - Оддел за кристалографија

Стефан Поцев

Глигор Јовановски

Анета Мирчева

Орхидеја Групче

Панче Наумов

Томче Рунчевски

Бојан Шоптрајанов

Вера Јордановска

Владимир Петрушевски

Слоботка Алексовска

Виктор Стефов

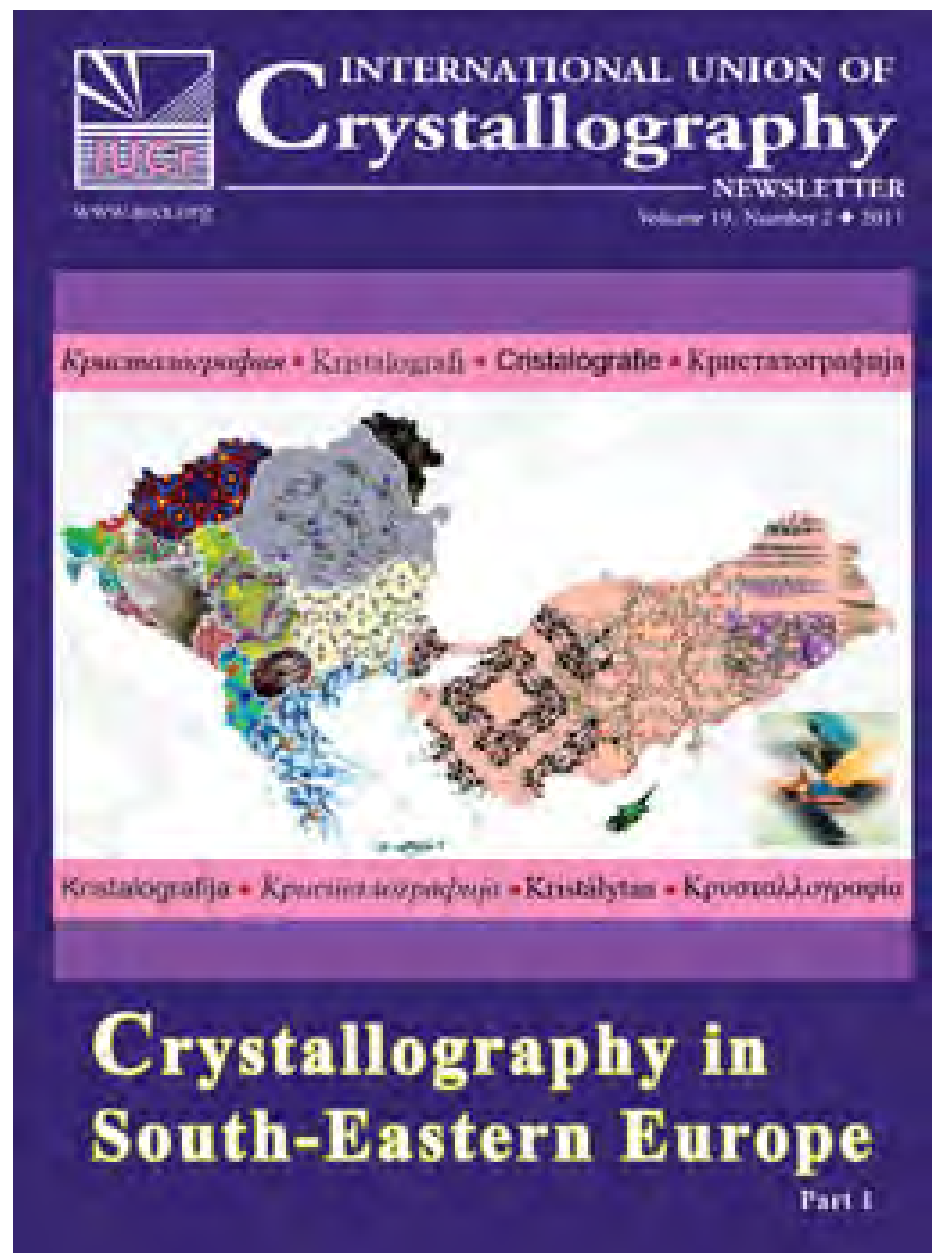
Љупчо Пејов

Петре Макрески

Ѓорѓи Петрушевски

Сандра Димитровска-Лазова

Членство во ЕСА и IUCr



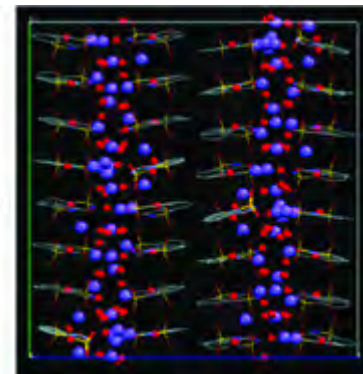
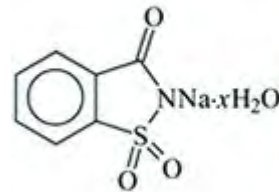
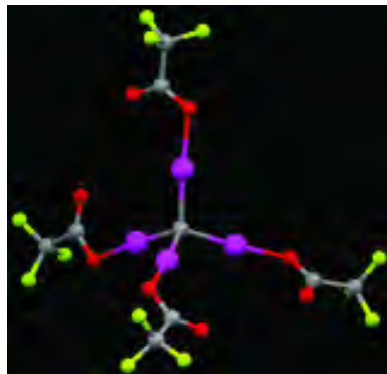
Под Уставното име



Кристалографијата во Македонија

Crystallography in Macedonia

The Republic of Macedonia is a small country (~25 700 km²) located in the central Balkan peninsula in South-Eastern Europe, with a population of about 2 million.



**БЛАГОДАРАМ
ЗА
ВНИМАНИЕТО**

