

## 140 godina kristalografije u Hrvatskoj

Od prvih sveučilišnih tečajeva iz mineralogije u Zagrebu do Europskog kristalografskog kongresa u Rovinju

Za Hrvatski radio piše: Dr. sc. Aleksandar Višnjevac, viši znanstveni suradnik Instituta "Ruđer Bošković" i predsjednik Hrvatske udruge kristalografa (HUK)

Kristalografska istraživanja i sveučilišna nastava iz kristalografije u Hrvatskoj upravo obilježavaju, ni manje ni više nego svoju 140-tu obljetnicu, a Hrvatska udruga kristalografa (HUK) će to veliko, jubilarno rođendansko slavlje uveličati u Rovinju, organizacijom 29. Europskog kristalografskog kongresa, jednog od najvećih znanstvenih skupova ikada održanih u Hrvatskoj, od 23. do 28. kolovoza 2015. Zgodna je okolnost da se ovaj veliki hrvatski kristalografski jubilej poklapa sa stotom obljetnicom temeljnih otkrića u kristalografiji, povodom čega je Opća Skupština Ujedinjenih naroda 2014-tu godinu i proglasila Svjetskom godinom kristalografije. Naime, nakon što je **Wilhelm Conrad Röntgen** 1895. otkrio do tada nepoznato



W. C. Röntgen

elektromagnetno zračenje koje je kasnije po njemu dobilo ime, te za to otkriće dobio i Nobelovu nagradu za fiziku 1901., **Max von Laue** je 1912. otkrio da rendgenske zrake difraktiraju na kristalima, te da su prostorni smjerovi i intenziteti tako difraktiranih snopova izravno povezani s unutarnjom strukturom kristala, odnosno trodimenzionalnim rasporedom atoma i molekula u kristalu. Za svoje otkriće Max von Laue je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1914. **Sir William Henry Bragg** i **sir William**

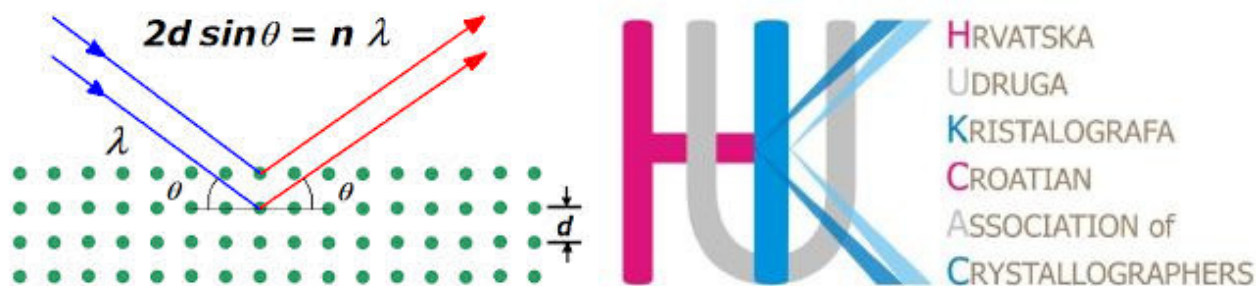


Sir W. H. Bragg

**Lawrence Bragg**, otac i sin, odredili su 1913.,

na temelju von Laueovih difrakcijskih slika, prve kristalne strukture. Predložili su jednostavnu interpretaciju prostornih smjerova difrakcijskih maksimuma, poznatu kao *Braggov zakon*. Ta otkrića označila su početak moderne kristalografije, a time i povijesnu prekretnicu u razvoju prirodnih znanosti općenito, jer upravo o kristalnoj strukturi ovise mnoga kemijska, fizička i biološka svojstva tvari. Otac i sin Bragg dobitnici su Nobelove nagrade za fiziku 1915. Zanimljiv je podatak da postoje vjerodostojni dokazi da je naš veliki znanstvenik **Nikola Tesla** otkrio i eksperimentirao s X-zrakama prije samog Röntgena. Bilo kako bilo, tijekom protekloga stoljeća, čak je 48 znanstvenika dobilo

Nobelovu nagradu za svoja otkrića koja su izravno ili neizravno povezana s kristalografijom.



Grafički prikaz Braggovog zakona, koji je nadahnuo dizajn logotipa HUK-a (dizajnirao Zoran Štefanić)

A priča o kristalografiji u Hrvatskoj počinje još 1874., kad je utemeljena Katedra za mineralogiju i geologiju tadašnjeg Mudroslovnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Ne treba zaboraviti da je ta Katedra utemeljena iste godine kad je i obnovljen rad Sveučilišta u Zagrebu (koje datira iz daleke 1669. godine). Predavanja iz kristalografije otpočeo je već sljedeće godine **Djuro Pilar** (1846-1893). Istraživanja su u ono vrijeme uključivala morfologiju i simetriju kristala primjenom optičke mikroskopije. Nakon smrti profesora Pilara, 1893., Mineraloško-geološka katedra razdvaja se na Katedru za mineralogiju i petrografiju, koju je preuzeo **Mijo Kišpatić**, te Katedru za geologiju i paleontologiju koju je preuzeo **Dragutin Gorjanović-Kramberger**. Miju Kišpatića je



Fran Tućan

1918. zamijenio veliki hrvatski mineralog **Fran Tućan** (1878 – 1954). Po završetku studija na Filozofskom fakultetu u Zagrebu, gdje je diplomirao pod mentorstvom akademika **Mije Kišpatića**, 1905. Tućan je postao kustos u Mineraloško-petrografskom odjelu Narodnoga muzeja u Zagrebu. 1918. je imenovan ravnateljem muzeja te predstojnikom Mineraloško-petrografskoga zavoda, a 1919. javnim redovitim profesorom Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Njegov rad u svojstvu sveučilišnog profesora bio je prekinut u vremenu 1942–45., kad ga je kvislinški ustaški režim prvo nasilno umirovio, a onda i zatočio u logoru. Nakon oslobođenja Hrvatske, 1945., Fran Tućan se vraća na Sveučilište, te postaje prvi dekan novoutemeljenog Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Akademik Tućan se bavio geokemijom Dinarskoga krša, a posebno je proučavao vapnence, crvenicu i boksit. Najpoznatija je njegova teorija o postanku crvenice, prema kojoj je to netopljivi ostatak karbonatnih stijena, a boksit fosilna crvenica. Autor je sjajnog sveučilišnog priručnika "Specijalna mineralogija" (koji je u prerađenom i dopunjenom izdanju i danas važna literatura na studiju

mineralogije). Nakon što je Tućan nasilno udaljen sa Sveučilišta 1942., predstojnikom Zavoda za mineralogiju i petrologiju postaje **Ljudevit Barić** (1902-1984) koji se bavio istraživanjem morfologije, optičkih svojstava i geneze minerala te bitno unaprijedio



Ljudevit Barić

metode poučavanja mineralogije i kristalografije. Sljedeće veliko ime u obiteljskom stablu hrvatskih kristalografa je **Mladen Paić** (1905-1997) koji je 1929. diplomirao na Kemijsko-inženjerskom odsjeku Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (danas Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije), a već 1933. obranio doktorat znanosti na Sveučilištu *Sorbonne* u Parizu. U svojoj disertaciji, Mladen Paić se bavio rasvjetljavanjem kemijske strukture bazičnog živa(II)sulfata (minerala turbita) metodama difrakcije rendgenskog zračenja. Ovaj je mineral od

davnina bio poznat kao lijek za različite kožne bolesti, znalo se da je spoj a ne smjesa, ali se nije znalo od kojih je iona ili molekula sastavljen, a točnu su mu strukturu pokušavali odrediti mnogi, počevši od glasovitog francuskog kemičara **Henry Louis Le Chateliera** (1850-1936). Primjena rendgenske difrakcije u određivanju strukture kemijskih spojeva je tridesetih godina bila pravi znanstveni hit, pa se mladi Paić tim suvremenim pristupom dokazao i nametnuo francuskim kemičarima.

Usprkos pionirskom i nedvojbeno povijesno vrijednom radu Pilara, Barića i Paića, sasvim je sigurno da era suvremenih kristalografskih istraživanja u Zagrebu i Hrvatskoj počinje s **Dragom Grdenićem**, utemeljiteljem zagrebačke škole strukturne kemije. Drago Grdenić rođen je u Križevcima 1919. Diplomirao je kemiju na tadašnjem Filozofskom fakultetu u Zagrebu, 1942. Naime, tek nakon oslobođenja Hrvatske, odnosno tek 1946. prirodoslovne discipline se s Filozofskog sele na tada novoutemeljeni Prirodoslovno-matematički fakultet, čiji prvi dekan postaje akademik **Fran Tućan**. Od 1942. do 1945., Drago Grdenić je bio borac antifašističkog pokreta i član Prosvjetnog odjela ZAVNOH-



Drago Grdenić

a. Doktorirao je 1951. s disertacijom "Rentgenografska istraživanja nekih organoživinih spojeva" na Sveučilištu u Zagrebu. 1955. Grdenić odlazi na dvogodišnji poslijedoktorski studij na Sveučilište u Oxfordu, kod profesorice **Dorothy C. Hodgkin** (dobitnica Nobelove nagrade za kemiju 1964.) s kojom je objavio dva rada o strukturi bakterijskog pigmenta feroverdina. 1952. Drago Grdenić je utemeljio Zavod za opću i anorgansku kemiju PMF-a, a kasnije je utemeljio i zavodsku knjižnicu. Obnašao je

dužnosti dekana PMF-a te rektora Sveučilišta u Zagrebu. Od 1973. prof. Grdenić je redoviti član JAZU/HAZU.

Drago Grdenić je otkrićem nove koordinacijske sfere - kvadratne antiprizme, uveo promjene u same temelje teorije koordinacije metalnih iona, i to otkriće 1958. objavio u najprestižnijem svjetskom znanstvenom časopisu *Nature*. Osim toga, otkrio je alkilživine oksonijeve i sulfonijeve spojeve, postavio pravila o koordinaciji živinog atoma u kristalima živinih spojeva, definirao je Hofmannovu bazu i otkrio permerkurirani metan, acetaldehid i octenu kiselinu. Ukupno je objavio 88 znanstvenih radova, 29 stručnih radova, te sveučilišni udžbenik "Molekule i kristali – uvod u strukturnu kemiju", koji je, iako objavljen još 1973. (zadnje dopunjeno izdanje 1989.) i danas omiljeni priručnik strukturnih kemičara ne samo u Hrvatskoj, nego u svim zemljama bivše Jugoslavije. Prof. Grdenić dobitnik je Republičke nagrade za znanost "Ruđer Bošković" 1961., Nagrade grada Zagreba 1975., Republičke nagrade za životno djelo 1985., Nagrade AVNOJ-a 1988., te medalje Hrvatskog kemijskog društva "Božo Težak" 1990. godine.

U svojoj knjizi "Mojih pedeset godina kemije" Drago Grdenić je opisao svoja prva istraživanja u kemiji, te odlazak na dvogodišnju specijalizaciju u Moskvu (1946.) gdje je u istraživanju organoživinih spojeva surađivao s profesorom **Aleksandrom N. Nesmejanovim**, voditeljem Instituta organske kemije Akademije znanosti Sovjetskog Saveza, kao i s profesorom **Aleksandrom I. Kitajgorodskim**, voditeljem Rendgenskog laboratorija u istom Institutu, u određivanju kristalne strukture tih spojeva. Nakon zaoštavanja odnosa između Sovjetskog Saveza i Jugoslavije (1948.), prof. Grdenić se, posljednjim putničkim zrakoplovom prije potpunog prekida zračnog prometa između SSSR-a i Jugoslavije, vratio prvo u Beograd pa onda kući u Zagreb. Laboratoriji za kristalografska istraživanja u Zagrebu u to su vrijeme bili skromno opremljeni pa i sam Grdenić piše da je istraživanja u polju rendgenske strukturne analize nastavio nakon povratka u Zagreb samo zahvaljujući nizu sretnih okolnosti. Naime, Rendgenski laboratorij na prvom katu Fizičkog zavoda, kojeg je utemeljio **Stanko Hondl** (1875.-1971.), koji je prije toga vodio i gradnju same zgrade Fakulteta na Marulićevom trgu 19, i to u politički nepovoljnim uvjetima od 1925. do 1937. godine, bio je opremljen transformatorom za visoki napon, kenotronima i rendgenskom cijevi za radiografiju, kao i rendgenskom cijevi za strukturnu analizu s kamerom za snimanje polikristalnog uzorka Debye-Scherrerovom metodom. Nedostajala je kamera za rendgenogram rotirajućeg kristala, tada neophodna za strukturnu analizu. No, i taj nedostatak bio je uklonjen također sretnom okolnošću. Prof. Grdenić piše o svojim počecima: "*Druga*

*za mene sretna okolnost bilo je znanstveno područje profesora Mladena Paića, Hondlova nasljednika. Tijekom svoga šesnaestogodišnjeg boravka u Francuskoj, Paić se istaknuo upravo primjenom rentgenskog zračenja i to Debye-Scherrerovom metodom i radiografijom metala i slitina. Izborom Mladena Paića 1945. godine za profesora eksperimentalne fizike i za predstojnika Fizičkog zavoda Filozofskog, a od 1946. godine Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, počela su istraživanja u Rentgenskom laboratoriju Fizičkog zavoda na Marulićevu trgu. Zahvaljujući profesoru Hondlu, Laboratorij je bio opremljen, a zahvaljujući profesoru Paiću, u Laboratoriju su počela istraživanja. Time također i moje istraživanje kojim sam nastavio (1948.) strukturnu analizu organoživinih spojeva započetu u Moskvi. Dovršio sam je doktoratom 1951. godine zahvaljujući gostoljubivosti profesora Paića i njegovim savjetima."*

Treća je sretna okolnost za Grdenića, a samim tim i za generacije kristalografa koji su s njim i zahvaljujući njemu nastavili strukturna istraživanja u Zagrebu, bila posjet Zagrebu prof. W. A. Woostera, fizičara i kristalografa sa Sveučilišta u Cambridgeu, koji je 1948. u Zagreb, kako piše sam Grdenić, u zamjenu za ljetovanje na Rabu, donio kameru Unicam-25 za snimanje difrakcijskih slika oscilirajućeg/rotirajućeg kristala. Grdenić piše: "*Tek tim instrumentom mogao sam u Zagrebu početi i dovršiti strukturnu analizu živina dietilenoksida,  $Hg_2C_8H_{16}O_2$ . Na trideset rentgenograma s prekrivanjem, 1951. godine, izmjerio sam 139 refleksa ( $h0l$ ) i zatim izračunao projekciju elektronske gustoće na ravninu (010) i odredio molekulsku strukturu spoja, kojem se do tada formula pisala  $HgC_4H_8O$ .*"

Time su zaokruženi osnovni tehnički preduvjeti za razvoj metoda identifikacije kemijskih spojeva temeljenih na difrakciji rendgenskog zračenja u zagrebačkim laboratorijima. No, na tome se nije stalo. Uskoro je u Zagreb stigao i prvi Weissenbergov goniometar za snimanje difrakcijskih slika monokristala. Bio je to značajan napredak u odnosu na staru Woosterovu kameru. Njime je, naime, bilo moguće samo jednim rendgenogramom snimiti sve reflekske (difrakcijske maksimume) jedne zone, primjerice sve reflekske ( $h0l$ ). Grdenić je, kako se prisjeća u svojoj knjizi, 1953. godine skicirao dijelove Weissenbergova goniometra kako bi se oni mogli izraditi u mehaničkoj radionici Tehničke škole "Rade Končar". Na sreću, izrada dijelova postala je nepotrebna nakon osnutka Instituta Ruđer Bošković. Naime, među prvim narudžbama opreme za Institut Ruđer Bošković, bio je, među ostalim, upravo Weissenbergov goniometar. Njime je, u ondašnjem Fizičkom zavodu, gostoprimstvom profesora Paića, rendgenogram snimao **Stjepan Ščavničar**,

Grdenićev đak, za svoju disertaciju o strukturi živinih oksoklorida (1956.). Šćavničar je bio mineralog, ali je pod Grdenićevim utjecajem prenio kristalografske metode u mineralogiju, te su pod njegovim znanstvenim mentorstvom stasali danas poznati hrvatski mineralozi **Vladimir Bermanec** i **Darko Tibljaš**.

Osim rendgenske strukturne analize difrakcijom, profesor Paić donio je u Zagreb i metodu određivanja veličine i oblika koloidnih čestica difrakcijom rendgenskih zraka pod malim kutom. **Katarina Kranjc** (1915.-1989.), tada još asistentica na Medicinskom fakultetu, usavršila je ovu metodu i postala svjetski poznata na tom području. Profesor Paić, međutim, nikada nije napustio ni bazični živin sulfat na kojem je radio još u Parizu, i koji je obilježio početak njegove znanstvene karijere. Njegov doktorand **Antun Bonefačić** (1925.-2011.) odredio je (1963.) kristalnu strukturu i formulu ovog spoja -  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ , a Grdenić ga je u živinu kristalokemiju uvrstio kao "sulfat polimernog trimerkuriranog oksonija". Time je tajna strukture mineralnog turbita, nakon četvrt stoljeća istraživanja koja je pokrenuo prof. Paić, a nastavili njegovi suradnici i učenici, bila rasvijetljena upravo u Hrvatskoj.



Stjepan Šćavničar

U Institutu Ruđer Bošković su u međuvremenu instalirani i generatori visokoga napona domaće proizvodnje (Rade Končar), a i uvjeti za uvoz znanstvene opreme postali su nešto povoljniji. Difrakcijske slike monokristala snimale su se filmskim tehnikama, intenziteti difrakcijskih maksimuma procjenjivali vizualno ili mjerili fotometrom, a Fourierovi redovi za dobivanje projekcije elektronske gustoće računali s pomoću tzv. Beevers-Lipsonovih vrpca. Današnji mladi kristalografi često niti ne znaju kako ova oprema izgleda niti čemu služi, jer su suvremeni instrumenti za difrakciju rendgenskih zraka u potpunosti nadzirani od strane računala, a interpretacija rezultata je također potpuno digitalizirana. Sredinom 1960-ih godina nabavljen je Philipsov difraktometar za kristalni prah, što je omogućilo značajno osuvremenjivanje i proširenje dometa kristalografskih istraživanja u našim laboratorijima, prije svega na Institutu Ruđer Bošković.

Oko Drage Grdenića i Mladena Paića u Zagrebu se krajem 1950-ih i tokom 1960-ih godina postupno stvarala sve brojnija zajednica mladih kristalografa od kojih su neki već spomenuti - Stjepan Šćavničar, Boris Kamenar, Aleksandar Bezjak, Boris Matković, Antun Bonefačić, Biserka Kojić Prodić, Katarina Kranjc, Zvonimir Ban, Milan Sikirica, Mladen Topić, Stanko Popović, Božidar Pandić, Antun Tonejc, Anđelka

Tonejc, Dragan Kunstelj i Ognjen Milat, grupa sasvim dovoljna da se pristupi strukovnom udruživanju.



Utemeljenje Jugoslavenskog Centra za kristalografiju 29. siječnja 1966.

Tako je, upravo na prijedlog Drage Grdenića, Predsjedništvo tadašnje JAZU, utemeljilo, 29. siječnja 1966. Jugoslavenski centar za kristalografiju, sa zadatkom unapređivanja kristalografije i njene primjene u znanosti i tehnici. Centar je iste godine primljen u punopravno članstvo Međunarodnog saveza kristalografa (IUCr). Većina hrvatskih i jugoslavenskih kristalografa bili su članovi *Centra*. Tijekom svih 25 godina postojanja *Centar* je, iako je bio jugoslavenska strukovna udruga, djelovao iz Zagreba, a oko polovice svih njegovih članova bili su iz Hrvatske. U *Svjetskom imeniku kristalografa*, prema podacima koje je tada prikupila Katarina Kranjc, u Jugoslaviji 1965. su djelovala 54 kristalografa. U istom imeniku, prema podacima koje je prikupila Dubravka Matković Čalogović, u Jugoslaviji su 1990. bila 154 kristalografa, od toga 71 (ili čak 46%) iz Hrvatske. Predsjednik Centra je od 1966. do 1990. bio Drago Grdenić. Jugoslavenski centar za kristalografiju organizirao je 25 godišnjih nacionalnih kristalografskih sastanaka, a od 1973. do 1989., svake treće godine, Centar je suorganizirao Talijansko-Jugoslavenske kristalografske konferencije koje su se naizmjenice održavale u Italiji i Jugoslaviji. Centar je izdavao znanstveni časopis *Izveštaj Centra*, koji je bio edicija Akademije. Od broja 6 (1971) svi prilozi u *Izveštaju Centra* objavljivali su se na engleskom jeziku, a od broja 14 (1979) promijenjen je

naziv časopisa u *Godišnjak Centra*. Evo što je o značenju kristalografije napisao D. Grdenić 1980. u *Vijestima Akademije*: "*Određivanje složene kristalne strukture, kakvu imaju minerali, anorganski i organski spojevi, osobito oni od kojih je izgrađena živa priroda, postao je glavni cilj kristalografije... Rješenje tzv. problema faza i otkriće direktnih metoda, potpomognuto razvitkom automatske difraktometrije, omogućilo je određivanje strukture biološki aktivnih tvari složene molekulske građe kao što su vitamini, hormoni, enzimi, proteini i nukleotidi. Najveća otkrića moderne molekulske biologije počivaju na rezultatima rendgenske strukturne analize. To isto vrijedi i za fiziku čvrstoga stanja, koja je jedna od najvažnijih grana suvremene fizike. Na poznavanju kristalne strukture temelji se tumačenje optičkih, električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava čvrstih tijela. Metali i njihove slitine, građevinski, keramički i vatrostalni materijali, poluvodiči, feriti, piezoelektrici, tekući kristali, materijali u kemijskoj tehnologiji vrlo različite primjene, također su predmet kristalografskog istraživanja, a njihov razvitak dobrim dijelom je zasluga primijenjene kristalografije. Razvile su se metode za rast kristala, koje omogućuju pripremu monokristala kvarca, rubina, granata, silicija, germanija i drugih kristala bez kojih su nezamislivi mikrofoni, gramofoni, kristalni laseri, točni satovi, optički uređaji i druge naprave svakidašnjice.*" Ovaj prikaz je i danas, nakon punih trideset godina tijekom kojih je kristalografija doslovno procvjetala, itekako točan i suvremen.



Boris Kamenar

Na čelu Centra 1990. Dragu Grdenića zamjenjuje njegov đak **Boris Kamenar** (1929-2012). On je već ranije obnašao trogodišnje dužnosti dopredsjednika (1978-1981), a zatim i predsjednika (1981-1984) Europskog kristalografskog odbora (danas Europska kristalografska zajednica), što je samo po sebi predstavljalo veliko priznanje kristalografiji u nas. Boris Kamenar rođen je u Sušaku 20. veljače 1929. godine, gdje je završio osnovnu i srednju školu. Diplomirao je na Tehničkom fakultetu u Zagrebu 1953. pod mentorstvom profesora **Miroslava Karšulina** (1904 – 1984) na temu „*Hidrotermalna dehidracija gibbsita; kinetika procesa i sastav produkata*“. Polazne supstancije kao i produkti raspada gibbsita identificirani su pomoću improviziranog uređaja za diferencijalnu termičku analizu i rendgenograma praha. Bio je to prvi Kamenarov susret s difrakcijom rendgenskih zraka. To je istraživanje bilo dio Karšulinova znanstvenog interesa za domaće boksite s visokim udjelom silikata. Ta je nastojanja oživotvorio osnivanjem Instituta za kemiju i tehnologiju silikata u Zagrebu i Internacionalnog komiteta za ispitivanje boksita,

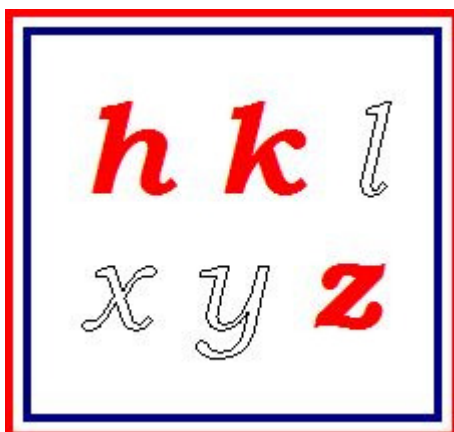
aluminijevih hidroksida i aluminijskih oksida (ICSOBA). Nažalost, tog Instituta više nema, a ICSOBA i dalje djeluje u okviru Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti. Značaj profesora Karšulina za povijest hrvatske kristalografije je činjenica da je upravo on vodio istraživanja na prvom rendgenskom difraktometru za praškaste uzorke (na kojem je, dakle, dio istraživanja u okviru svog diplomskog rada obavio i Boris Kamenar) ikad instaliranom u Hrvatskoj. Na samom početku karijere, Kamenar je vodio Laboratorij za kemijska i mehanička istraživanja tvornice "Vulkan" u Rijeci. Doktorirao je 1960. godine pod mentorstvom profesora Drage Grdenića. O tom razdoblju svoje karijere, Kamenar piše u sjajnoj knjižici Sjećanja jednog kemičara: *"Još kao apsolvant Tehničkog fakulteta upoznao sam dr. Draga Grdenića, tada docenta i utemeljitelja Zavoda za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta poznatog po novim pogledima na anorgansku kemiju i po uvođenju novih metoda istraživanja strukture tvari. Godina je 1956., kada Grdenić gradi i oprema laboratorije Fizičko-kemijskog odjela II. u Institutu „Ruđer Bošković“. Pisao sam mu da želim raditi u tom njegovom Odjelu. Ohrabrio me je svojim pismima i 1. lipnja 1956. postajem asistentom Instituta „Ruđer Bošković“. Ta se grupa tada bavila preparativnom anorganskom kemijom kompleksnih i organometalnih spojeva i određivanjem struktura molekula i kristala metodama rendgenske strukturne analize, nuklearne magnetske rezonancije, ramanskom spektroskopijom i dipolnim momentima. Već u prvim razgovorima, vjerojatno misleći na moje iskustvo iz tvornice (Vulkan, op.a.), Grdenić mi je predložio da započnem s istraživanjem poluvodiča pripravom vrlo čistih kemijskih elemenata poluvodičkih svojstava i dobivanjem njihovih monokristala. Bila su to prva takva istraživanja u ovom dijelu Europe. Upravo te godine Nobelovu nagradu za fiziku dijele W. Shockley, J. Bardeen i W. H. Brattain za istraživanja na poluvodičima i otkriću tranzistorskog efekta. Naša mala grupa za poluvodiče, osim Grdenića i mene, obuhvaćala je tadašnje diplomante (kasnije sveučilišne profesore) **Zvonimira Bana** i **Milana Sikiricu** te Zlatka Despotovića i **Mladena Topića** (kasnije dr. znanosti). Cilj nam je bio pripremiti što čistije kemijske elemente s poluvodičkim svojstvima, posebno germanij i silicij, te uzgojiti njihove monokristale. Taj je projekt prihvaćen i od Savezne komisije za nuklearnu energiju, u čijim je okvirima tada djelovao Institut „Ruđer Bošković“. Tako je došlo i do moje doktorske disertacije pod naslovom „Nova metoda za dobivanje čistog silicija i bora“, obranjene početkom 1960. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Bio je to kritički osvrt na tada poznate, djelomično i modificirane, metode pripreme tih kemijskih elemenata u čistom stanju. Posebno su istraživane metode termičkog*

raspada silicijevog tetrajodida i tetraklorida na užarenoj volframovoj niti (tzv. metoda A. E. Van Arkela i J. H. de Boera), redukcija silicijevog tetraklorida parama cinka (metoda H. v. Wartenberga) i žive, termički raspad silana i redukcija silicijevog tetraklorida vodikom u električnom luku." Na Kemijskom odsjeku PMF-a izabran je za redovitog profesora 1972. godine. Obnašao je dužnosti pročelnika Kemijskog odsjeka PMF-a, predstojnika Zavoda za opću i anorgansku kemiju, prodekana i dekana PMF-a. Od 1991. Boris Kamenar je redoviti član HAZU. Dobitnik je Republičke nagrade za znanstveni rad Ruđer Bošković, Nagrade grada Zagreba kao i Državne nagrade za životno djelo. Bio je gostujući znanstvenik/profesor 1964/1965 kod nobelovke Dorothy Hodgkin na Sveučilištu u Oxfordu, 1971/72 na All Souls College Sveučilišta u Oxfordu, te na Sveučilištu u Aucklandu, Novi Zeland (1980.) i Massey University, Palmerston North, Novi Zeland (1989.-1990., 1995.-1996.). Upravo za vrijeme njegova predsjedanja Jugoslavenskim centrom za kristalografiju, Centru je Europski kristalografski odbor povjerio organizaciju 13. Europskog kristalografskog kongresa koji se u kolovozu 1991. trebao održati u Cankarjevu domu u Ljubljani. No, iznenadna agresija JNA na Sloveniju, a zatim i na Hrvatsku, dovela je organizatore ECM13 u velike probleme. Zahvaljujući prijateljstvu Drage Grdenića i Borisa Kamenara s talijanskim kolegama kristalografima (osobito s profesorom Luciom Randacciom, tadašnjim predsjednikom Talijanske kristalografske zajednice, te Giacomom Borrusom, rektorom Sveučilišta u Trstu), skup je u rekordnom roku prebačen u Trst, te tamo uspješno održan. Na skupu je održano šest



B. Kamenar i D. Hodgkin

pozvanih predavanja, među njima i ono nobelovca Roberta Hubera, pod naslovom *Macromolecular crystallography at the intersection of physics, chemistry and biology*. Po osamostaljenju Republike Hrvatske, Kamenar je sudjelovao u osnivanju Hrvatske kristalografske zajednice 1992. godine i njenom prijemu u punopravno članstvo u ECA i IUCr, te postao i ostao njezinim prvim predsjednikom sve do 2006. godine kada ga je na toj funkciji zamijenio **Stanko Popović**. Hrvatska kristalografska zajednica



Logotip HKZ-a dizajnirala je B. Gržeta

(HKZ) bila je velika ljubav profesora Kamenara. Kako se ne bi izgubila vrijedna tradicija godišnjih okupljanja kristalografa, pokrenuta još davnih 1960-tih godina, zajedno s

kolegama iz Slovenije, Ljubom Goličem i Ivanom Lebanom, profesori Kamenar i Popović pokrenuli su održavanje godišnjih hrvatsko-slovenskih kristalografskih sastanaka, naizmjenice u Hrvatskoj i Sloveniji. Ti se sastanci, svake godine sve masovniji, i sa sve značajnijim međunarodnim sudjelovanjem održavaju do danas. 1993. HKZ je primljena u punopravno članstvo Europske kristalografske zajednice. Na početku svoje znanstvene djelatnosti, profesor Kamenar se bavio pionirskim istraživanjem priređivanja čistog silicija i bora s ciljem njihove primjene u poluvodičkim sklopovima. Glavno područje njegova istraživanja bila je rendgenska strukturalna analiza anorganskih, kompleksnih i organskih spojeva. U sklopu rješavanja kristalnih struktura zanimao se za utvrđivanje stereokemijske funkcije nepodijeljenog elektronskog para. Istraživao je kristalne strukture kompleksnih spojeva prijelaznih metala, osobito kompleksnih spojeva molibdena. Treba istaknuti radove o kristalnoj strukturi organskih spojeva od biološkog i farmakološkog interesa, npr. nove makrocikličke antibiotike iz reda azalida, među kojima se osobito ističe azitromicin, molekula koja je kasnije postala Plivin svjetski poznati antibiotik komercijalnog imena Sumamed® na europskom, odnosno Zitromax® (u suradnji s Pfizerom) na američkom tržištu. Kamenar je objavio je 129 znanstvenih radova u nizu prestižnih međunarodnih časopisa te oko 20 stručnih radova. Bio je voditelj niza znanstvenih projekata. U Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti obnašao je dužnost voditelja Odbora za međunarodnu suradnju. Velikim zalaganjem pridonio je uspostavi veza Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti s akademijama niza europskih država. Svoju znanstvenu i nastavničku djelatnost opisao je u knjižici "Sjećanja jednog kemičara". Boris Kamenar nas je zauvijek napustio 12. srpnja 2012. godine.



Biserka Kojić-Prodić

Nemjerljivi doprinos Drage Grdenića razvitku kristalografije u Hrvatskoj vidljiv je ne samo kroz prizmu njegovih iznimnih znanstvenih dostignuća, nego, možda još i više kroz briljantne karijere njegovih studenata i doktoranada, poput Borisa Kamenara, a od kojih su neki i danas vrlo aktivni u znanstvenom životu i stvaralaštvu. Kada je krajem 2005., Institut Ruđer Bošković po prvi puta dodjeljivao počasna zvanja zaslužnih znanstvenika (što je institutski ekvivalent sveučilišnom naslovu profesora emeritusa), među izabranima je, više nego zaslužno, bila i **Biserka Kojić-Prodić**. Tim će izborom dr. sc. Kojić-Prodić ući u povijest Instituta i kao prva žena s tim prestižnim zvanjem. Biserka Kojić-Prodić rođena je u Čakovcu 1938. Na

Institut je došla 1960. g. zapošljavajući se na Odjelu za strukturnu i anorgansku kemiju kao tehničarka. Godinu dana kasnije diplomirala je kemiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu pod mentorstvom prof. Drage Grdenića. Doktorirala je 1968. g. pod vodstvom prof. Stjepana Šćavničara, Grdenićevog doktoranda. Usavršavala se u inozemstvu u nekoliko navrata - u Švedskoj, SAD-u, Nizozemskoj i Njemačkoj. Godine 1981. postaje jedna od najmlađih znanstvenih savjetnica Instituta Ruđer Bošković. Najveća znanstvena dostignuća, Biserka Kojić-Prodić je postigla u području rendgenske kristalografije baveći se strukturnom kemijom biološki i farmakološki aktivnih supstanci unutar čega se ističe njezin rad na istraživanju auksina, biljnog hormona rasta, a kasnije na području strukturne molekulske biologije te molekulske enzimologije, gdje lipaze predstavljaju njen glavni interes. Biserka Kojić-Prodić, zahvaljujući svom neumornom trudu u praćenju najnovijih znanstvenih dostignuća u svijetu kristalografije, u Hrvatsku je, u teškim uvjetima ratnih i poratnih 1990-tih godina uspjela uvesti strukturnu molekulsku biologiju, odnosno istraživanje strukture bioloških makromolekula metodama rendgenske difrakcije u monokristalu. Prije toga je 1970-tih u Hrvatskoj uvela tzv. direktne metoda u određivanje kristalnih struktura. Njezinim zalaganjem Cambridge Structural Database, najveća baza kristalografskih podataka u svijetu dostupna je od 1985. kemičarima i kristalografima jugoistočne Europe. U profiliranju istraživanja objedinila je uporabu metoda rendgenske difrakcije, spektroskopije, računalnih metoda i baza podataka i time uspješno afirmirala kemijsku kristalografiju u našoj sredini. Početkom 90-tih, Biserka Kojić-Prodić je preuzela voditeljstvo Rendgenskog laboratorija kojeg, shvativši već tada da interdisciplinarnost postaje nužnost dobrih znanstvenih istraživanja, nastoji profilirati kao ekipu stručnjaka raznih grana prirodnih znanosti. U skladu s time, 1996. g. utemeljuje Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju. Pod njenim je vodstvom taj laboratorij izrastao u jedan od najuspješnijih laboratorija Instituta Ruđer Bošković. Biserka Kojić-Prodić je objavila više od 270 znanstvenih radova, koji su do danas prikupili više od 3000 citata, dva poglavlja u knjigama te niz stručnih članaka. Bila je voditeljica niza domaćih i 13 međunarodnih projekata. Osobito se među njima ističe gotovo 30-godišnja suradnja s farmaceutskom tvrtkom Pliva. Za svoj znanstveni rad dr. Biserka Kojić-Prodić je više puta bila nagrađivana: 1971. dobitnica je republičke nagrade "Ruđer Bošković", a 1997. dobiva prestižnu nagradu Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti. Dobitnica je Državne nagrade za životno djelo, 2010, te nagrade Instituta Ruđer Bošković 2011. Uz to, dvostruka je dobitnica DAAD-ove "visiting science award", 1995. i 2000. g.

Danas je strukturna biologija u Hrvatskoj, znanost koja se bavi strukturnim istraživanjima bioloških makromolekula, a nezamjenjiva je za ciljani dizajn novih lijekova, zastupljena u Laboratoriju za kemijsku i biološku kristalografiju na IRB-u, kojeg danas vodi **Marija Luić**, te na Zavodu za opću i anorgansku kemiju PMF-a Sveučilišta u Zagrebu, gdje ta istraživanja vodi **Dubravka Matković-Čalogović**. Naime, od 1920-tih godina pa sve do današnjih dana, upravo je rendgenska kristalografija odredila razvoj medicine i farmakologije rasvjetljavanjem strukture niza bioloških molekula. Prije 1960.-tih godina, nije bilo moguće određivati rendgenske strukture bioloških makromolekula zbog instrumentacije koja to nije dopuštala, ali je Dorothy Hodgkin još 1937. Rasvijetlila trodimenzionalnu strukturu kolesterola, a zatim i niza drugih biološki važnih molekula - penicilina (1946.), vitamina B<sub>12</sub> (1956.) i inzulina (1969.). Za svoja otkrića u području rendgenske strukturne analize ovih molekula dobila je Nobelovu nagradu za kemiju 1964. Sir John Kendrew i Max Perutz prvi su uspjeli odrediti kristalnu strukturu jedne biološke makromolekule proteina te su za to dobili Nobelovu nagradu za kemiju 1962. Od tada je određena struktura stotinu tisuća proteina, nukleinskih kiselina i brojnih biološki važnih molekula upravo primjenom metoda difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu. Jedno od najvažnijih znanstvenih postignuća uopće u 20. stoljeću bilo je otkriće strukture molekule DNK, za što su zaslužni James Watson i Francis Crick. Važno je znati da se njihovo otkriće temelji na difrakcijskim eksperimentima što ih je izvela Rosalind Franklin, koja je nažalost prerano preminula 1958. Upravo otkriće dvostruke uzvojnice DNK utrlo je put makromolekulskoj kristalografiji, koja se danas, eto, uspješno razvija i u hrvatskim laboratorijima.

Zahvaljujući neumornom djelovanju Hrvatske kristalografske zajednice (HKZ), strukovne udruge koju od 2006. g. vodi akademik Stanko Popović, koja je unutar europske strukovne udruge kristalografa prepoznata kao jedna od najaktivnijih nacionalnih članica, Hrvatska se posljednjih godina pozicionirala kao važno europsko kristalografsko središte izvrsnosti, bez obzira na objektivno mali broj aktivnih kristalografa (HKZ u ovom trenutku ima 96 članova), i unatoč kronično nedostatnom financiranju znanstvenih istraživanja.

Predsjednik HKZ-a, akademik professor emeritus Stanko Popović je, prema, podacima iz Hrvatske znanstvene bibliografije jedan od vodećih prirodoslovaca u Hrvatskoj. Iako u mirovini još od 2008. g., profesor Popović neumorno stavlja na raspolaganje svojim mlađim kolegama i suradnicima u HKZ-u i na Fizičkom odsjeku PMF-a svoje ogromno znanje, iskustvo i neiscrpu radnu energiju. Stanko Popović je rođen je 1938. g. u

Čitluku kod Sinja (općina Hrvace). Diplomirao je eksperimentalnu fiziku 1961., magistrirao 1965., a doktorirao fizičke znanosti 1968. Od 1961. radi na Institutu "Ruđer Bošković", a od 1987. i kao redoviti profesor Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Stanko Popović je u nekoliko navrata boravio na specijalizacijama i stručnim usavršavanjima u inozemstvu i to u dva navrata na Sveučilištu u Manchesteru, u Slovačkoj akademiji znanosti, te, u nekoliko navrata između 1983. i 1997. na Sveučilištu Martina Luthera u Halleu. 2011. izabran je u časno zvanje professor emeritus Sveučilišta u Zagrebu. Stanko Popović dobio je Nagradu grada Zagreba za znanstveni rad 1974., te godišnju Državnu nagradu za znanost 2010. Objavio je oko 250 znanstvenih radova, kao i 20 stručnih radova, koji su citirani više od 2500 puta. Redoviti je član Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti od 2004.



Stanko Popović

Akademik Popović i dr. sc. Biserka Kojić-Prodić su predstavnici drugog naraštaja hrvatskog kristalografskog akademskog stabla, koji su i danas aktivni znanstvenici, ali i istaknuti društveni i javni radnici. Iz njihovih "radionica" stasala su već dva nova naraštaja mlađih kristalografa koji nastavljaju tradiciju izvrsnog znanstvenog rada. Akademik Popović svoju je karijeru izgradio na području kristalografije i fizike čvrstog stanja, uz primjenu rendgenske difrakcije u kristalnom prahu, elektronske mikroskopije i difrakcije, te spektroskopskih tehnika. Dao je važan doprinos teorijskom i eksperimentalnom razvoju metoda rendgenske difrakcije i primjeni tih metoda u istraživanju procesa precipitacije u prezasićenim čvrstim otopinama metalnih slitina, faznih dijagrama poluvodičkih sustava, metalnih oksida i biominerala. Njegov rad u području fizike čvrstog stanja je vrlo uspješno nastavila njegova doktorandica **Biserka Gržeta**, danas znanstvena savjetnica IRB-a. S druge strane, dr. Biserka Kojić-Prodić posvetila se kemijskoj i biološkoj kristalografiji, strukturnoj biologiji, enzimologiji i bioinformatici. Njihove komplementarne karijere u kristalografiji, zahvaljujući kojima danas njihovo brojno znanstveno potomstvo pokriva gotovo sva područja kristalografije, te njihovo cjeloživotno inzistiranje na izvrsnosti i osobito na interdisciplinarnosti, dostojan su nastavak Grdenićevog djela.

Međunarodno priznanje kristalografiji u nas ogleda se i u tome da je Stanko Popović bio član Savjeta Europskih konferencija o difrakciji u polikristalu, Biserka Kojić-Prodić članica Povjerenstva za kemijsku kristalografiju Međunarodnog saveza kristalografa (IUCr) te urednica kristalografskog časopisa *Acta Crystallographica E*, a

**Marijana Đaković** je tajnica Interesne grupe za Kemijsku kristalografiju unutar Europske kristalografske zajednice. **Svetozar Musić** i **Mira Ristić** sa suradnicima priredili su dva velika znanstvena skupa u Opatiji, *29th European Congress of Molecular Spectroscopy* (2008) i *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect* (2013), koji su dali veliki doprinos međunarodnoj prepoznatljivosti



prirodnih znanosti u Hrvatskoj. **Aleksandar Višnjevac** je priredio radionicu namijenjenu mladim znanstvenicima iz Hrvatske i zemalja jugoistoka Europe - *Cambridge Structural Database* u ožujku 2010. Kruna dvadesetljetnog djelovanja HKZ-a je odluka Vijeća Europske kristalografske zajednice da se 29. Europski kristalografski kongres (ECM29) održi 2015. godine u Rovinju. Protukandidat Rovinju bio je Basel na prijedlog Švicarskog kristalografskog društva i uz najavljenju veliku potporu tamošnje moćne farmaceutske industrije. Dobivanje organizacije znanstvenog skupa s očekivanih oko tisuću sudionika veliko je priznanje radu i zalaganju

hrvatskih kristalografa. Ambicije organizacijskog odbora ECM29 uskoro su nadrasle puku organizaciju ovog velikog skupa. Članovi Organizacijskog i programskog odbora ECM29 utemeljili su 2012. g. Hrvatsku udruhu kristalografa (HUK) kao malu operativnu udruhu s 20 članova, koja je od HKZ-a preuzela organizaciju Europskog kristalografskog kongresa, ali i kristalografskih konferencija i škola općenito. Za prvog predsjednika HUK-a izabran je Aleksandar Višnjevac, a za njegovog zamjenika **Mario Cetina**. U svibnju 2014. HUK je u Šibeniku priredio radionicu Hot Topics in Contemporary Crystallography, prvu međunarodnu kristalografsku ljetnu školu ikada održanu u Hrvatskoj. HTCC prema planovima Hrvatske udruge kristalografa treba prerasti u redovitu godišnju ljetnu školu. Već prva je okupila 27 polaznika iz 14 zemalja, te sedam predavača koji spadaju u sam vrh kristalografske znanosti u Europi. Posebnu je čast organizatorima ukazao predsjednik Europske kristalografske zajednice Andreas Roodt, svojim sudjelovanjem na Školi. Već u kolovozu 2014. HUK brani kandidaturu Bola na Braču za organizaciju 3. Europske kristalografske škole, ljetne škole financirane iz europskih izvora na kojoj se očekuje oko 150 sudionika.

Hrvatski kristalografi postavili su ljestvicu visoko. Na temeljima 350-godišnje akademske tradicije Sveučilišta u Zagrebu, 140-godišnje tradicije sveučilišne nastave i znanstveno-istraživačkog rada u području kristalografije, na temeljima tradicije

hrvatskog prirodoslovlja koje je do sada dalo čak dva dobitnika Nobelove nagrade za kemiju – Vladimira Preloga i Lavoslava Ružičku, te na tradiciji zagrebačke škole strukturne kemije koju je utemeljio Drago Grdenić, hrvatski kristalografi danas ulažu ogromne napore i ostvaruju uspjeh za uspjehom u nastojanju da Zagreb i Hrvatsku pozicioniraju kao glavno središte kristalografskih istraživanja i poduke u Jugoistočnoj Europi. U tom poslu računaju na potporu medija, politike i svekolike javnosti, i sigurni su da na tu potporu imaju pravo računati.