

Metode priprave jediničnih kristala iz otopine

Šarić, Stjepan

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:417518>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Stjepan Šarić

Metode pripreve jediničnih kristala iz otopine

Diplomski rad

Osijek, 2021.

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Stjepan Šarić

Metode priprave jediničnih kristala iz otopine

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na strpljenju, razumijevanju, spremnosti i pomoći u bilo koje doba dana u svrhu izrade diplomskog rada. Veliko hvala za sva znanja koja je prenio nama studentima i na prijateljskom odnosu kroz cjelokupno studiranje.

Posebne zahvale mojoj obitelji, mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i uvijek bili tu za mene, iako smo bili kilometrima razdvojeni. Zahvaljujem mome bratu Ivanu na podršci kroz studiranje, koji me uvijek u životu gurao da ostvarim nešto više i koji je pokazao da uvijek na njega mogu računati.

Veliko hvala mome ujaku Igoru i njegovoj obitelji bez kojih se ne bih u početku mogao snaći u Osijeku, koji su uvijek bili dostupni za mene, pomagali mi u svim trenucima i bez kojih nedjeljni ručak ne bi bio isti.

Zahvaljujem svim mojim prijateljima, a posebno ekipi sa fakulteta bez kojih studiranje jednostavno ne bi bilo isto. Od kave, večere, učenja, izlazaka i sto drugih stvari koje smo prošli zajedno, sve će mi ostati u prelijepom sjećanju.

Najveće hvala mojoj djevojci Maji koja je uvijek imala strpljenja i poticala me da više radim kako bih došao do ovoga gdje sam sad. Hvala joj što vjeruje u mene i što me uvijek gura prema naprijed. Uz nju nijedna prepreka nije bila nerješiva.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i rodbini na potpori i strpljenju kroz studiranje.

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

METODE PRIPRAVE JEDINIČNIH KRISTALA IZ OTOPINE

Stjepan Šarić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak: Jedinični kristal, drugog imena monokristal, kristalno je tijelo koje ima pravilnu trodimenzionalnu strukturu. Savršeni jedinični kristali su transparentni, oštih uglova te veličine od 0,1 do 0,4 mm. Zbog svoje pravilne i neprekinute unutrašnje strukture, sadrže izvanredna svojstva poput električnih, optičkih, termičkih i mnogih drugih. U ovom radu opisane su metode pripreme jediničnih kristala iz otopine poput metode polaganog hlađenja, evaporacije, difuzije otapala te difuzije para. Jedinični kristali također se mogu pripremiti metodama iz taline, Czochralski procesom i Bridgmanovom tehnikom te sublimacijskim metodama. U eksperimentalnom dijelu opisan je postupak određivanja topljivosti pojedinih spojeva alkohola u različitim otapalima i izbor metode pripreme monokristala. Rendgenskom difrakcijom dobiveni su opći kristalografski podaci o pojedinom spoju te je utvrđeno da spoj Do6OH kristalizira u dva kristalna sustava. U dva različita otapala, DMF i DMSO, metodom difuzije otapala, nastali jedinični kristali kristaliziraju u rompskom i monoklinskom kristalnom sustavu. Jedinični kristali spoja Do3OH pripremljeni su metodom evaporacije iz benzena, dok su jedinični kristali spoja Do5OH pripremljeni metodom polaganog hlađenja iz benzena.

Diplomski rad obuhvaća: 66 stranica, 46 slika, 13 tablica i 25 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: jedinični kristal, metode, rendgenska difrakcija, kristalizacija

Rad prihvaćen: 24. 8. 2021.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, predsjednica
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. doc. dr. sc. Anamarija Stanković, članica

Rad je pohranjen: knjižnica Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry

SINGLE CRYSTAL PREPARATIVE METHODS FROM SOLUTION

Stjepan Šarić

Thesis completed at: Department of Chemistry

Supervisor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Abstract: Single crystal, otherwise known as a monocrystal, is a crystalline solid that has a regular three-dimensional structure. The perfect single crystals are transparent, sharp corners and with measurements from 0.1 to 0.4 mm. Due to their regular and uninterrupted internal structure, they contain outstanding properties such as electrical, optical, thermal and many others. This paper describes single crystal preparative methods from a solution such as slow-cooling method, solvent evaporation, solvent diffusion and vapour diffusion. Single crystals can also be grown by melt methods, Czochralski process and Bridgman technique, and sublimation methods. The experimental part describes the procedure for determining the solubility of individual alcohol compounds in different solvents and the choice of solvent-based preparation methods. General crystallographic data of each compound were obtained by X-ray diffraction and it was found that the compound Do6OH crystallizes in two crystal systems. In two different solvents, DMF and DMSO, using the solvent diffusion method, the resulting single crystals crystallize in a orthorhombic and monoclinic crystal system. Single crystals of the compound Do3OH were prepared by the evaporation method from benzene, while the single crystals of the compound Do5OH were prepared by the method of slow cooling from benzene.

Thesis includes: 66 pages, 46 pictures, 13 tables and 25 references

Original in: Croatian

Keywords: single crystal, methods, X-ray diffraction, crystallization

Thesis accepted: 24. 8. 2021.

Reviewers:

1. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić
2. Assist. Prof. Tomislav Balić
3. Assist. Prof. Anamarija Stanković

Thesis deposited in: Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 2 |
| 2. 1. Kristalografija | 2 |
| 2. 2. Građa kristala | 4 |
| 2. 3. Teorija kristalizacije | 6 |
| 2. 4. Vrste kristala | 7 |
| 2. 4. 1. Polikristali | 7 |
| 2. 4. 2. Amorfni materijali | 8 |
| 2. 4. 3. Jedinični kristal | 9 |
| 2. 4. 3. 1. Metode pripreve jediničnih kristala iz otopine | 11 |
| 2. 4. 3. 1. 1. Metoda polaganog isparavanja otapala | 12 |
| 2. 4. 3. 1. 2. Metoda polaganog hlađenja | 13 |
| 2. 4. 3. 1. 3. Metoda difuzije otapala | 14 |
| 2. 4. 3. 1. 4. Metoda difuzije para | 15 |
| 2. 4. 3. 2. Metode pripreve jediničnih kristala iz taline | 17 |
| 2. 4. 3. 3. Sublimacijske metode | 19 |
| 2. 5. Polimorfizam | 21 |
| 2. 6. Rendgenska difrakcija | 22 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 3.1. Popis korištenih otapala i spojeva | 25 |
| 3. 2. Određivanje topljivosti | 27 |
| 3.3. Pripreve jediničnih kristala iz otopine različitim metodama | 27 |
| 3. 3. 1. Metoda polaganog hlađenja | 27 |
| 3. 3. 2. Isparavanje otapala | 28 |
| 3. 3. 3. Difuzija otapala (sustav tekuće-tekuće) | 28 |
| 3. 3. 4. Difuzija plinovitom fazom | 29 |

| | |
|---|----|
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 30 |
| 4. 1. Rezultati određivanja topljivosti spojeva i izbor metode | 30 |
| 4. 2. Jedinični kristali pripremljeni metodama iz otopine | 35 |
| 4. 2. 1. Jedinični kristal Do3OH | 35 |
| 4. 2. 2. Jedinični kristal Do5OH | 38 |
| 4. 2. 3. Jedinični kristali Do6OH | 41 |
| 4. 2. 3. 1. Kristalizacija spoja Do6OH u sustavu DMSO/H₂O | 41 |
| 4. 2. 3. 2. Kristalizacija spoja Do6OH u sustavu DMF/H₂O | 43 |
| 4. 2. 3. 3. Usporedba kristalografskih podataka za spoj Do6OH u sustavu DMSO/H₂O i DMF/H₂O | 45 |
| 5. ZAKLJUČAK | 46 |
| 6. LITERATURNI IZVORI | 47 |
| 7. DODATAK | 49 |
| 7. 1. Pripremljeni kristali spojeva nastali metodama iz otopine | 49 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 59 |

1. UVOD

Proučavanjem kristala i kristalne strukture, geometrijskog oblika, svojstava, rasporeda atoma, iona ili molekula u strukturi, bavi se kristalografija. Kao znanost prvi puta se pojavila krajem 17. stoljeća, dok je svoj procvat ostvarila otkrićem X-zraka krajem 19., početkom 20. stoljeća. X-zrake, poznatije kao rendgenske zrake, područje su elektromagnetskog zračenja koje odgovara području valnih duljina od 0,001 do 10 nm. Danas, rendgenska strukturalna analiza služi kako bi se odredila kristalna struktura neke krutine, u ovom slučaju jediničnog kristala.

Monokristali su kristalne krutine pravilnog oblika trodimenzionalne strukture koje su transparente te određenog oblika i veličine. Potražnja i primjena jediničnih kristala u različitim industrijama je sve veća i veća jer takvi kristali sadrže izvanredna fizikalna i kemijska svojstva. Metodama pripreme iz otopine mogu se prirediti jedinični kristali koji zadovoljavaju sve uvjete kako bi se mogli primijeniti u primjerice farmaceutskoj industriji. Istraživanja su pokazala da se jedinični kristali mogu uzgojiti i iz taline i sublimacijskim metodama, ako su potrebne velike količine kristala. Tako pripremljeni kristali najčešće se nanose kao tanki sloj na površinu nekog materijala kako bi se poboljšala svojstva PVD (engl. *Physical Vapour Deposition*) ili CVD (engl. *Chemical Vapour Deposition*) metodom.

U literaturnom pregledu detaljno su opisane karakteristike jediničnih kristala te metode pripreme jediničnih kristala iz otopine poput metode polaganog hlađenja, evaporacije, difuzije otapala i difuzije para. Također, opisane su i metode pripreme jediničnih kristala iz taline i sublimacijskom metodom. Osnovni cilj ovog diplomskog rada bio je uzgojiti, tj. pripremiti jedinične kristale iz otopine koristeći različita otapala i istražiti kristalnu strukturu dobivenih kristala.

Opisane su metode pripreme jediničnih kristala spojeva Do3OH, Do5OH te Do6OH. Jedinični kristali Do3OH pripremljeni su metodom evaporacije iz benzena, jedinični kristali spoja Do5OH pripremljeni metodom polaganog hlađenja (ΔT) iz benzena, dok su jedinični kristali Do6OH pripremljeni metodom difuzije otapala u sustavima DMF/H₂O i DMSO/H₂O. Kristali su bili podvrgnuti rendgenskoj difrakciji te je pomoću dobivenih podataka objašnjena kristalna struktura pojedinih spojeva.

2. LITERATURNI PREGLED

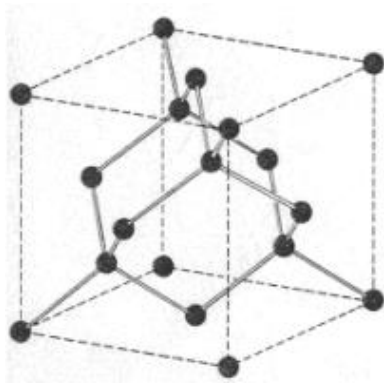
2. 1. Kristalografija

Kristalografija je znanost koja se bavi proučavanjem kristala i kristalnog stanja, tj. istražuje vanjski geometrijski oblik, fizička svojstva te prostorni raspored čestica unutar samog kristala (strukturu). Kristalografija je također usko povezana s drugim znanostima i tehnikama poput matematike, biologije, kristalofizike, kristalokemije te proučava rast kristala, tekuće kristale, površinska svojstva te različite defekte u kristalima koji mogu igrati vrlo važnu ulogu u primjeni određenog materijala u nekoj industriji. [1]

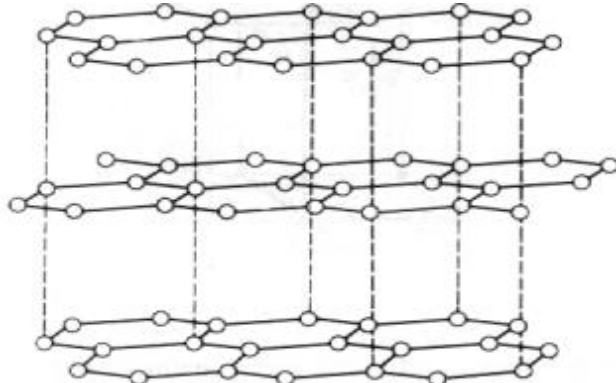
Kristalografija se kao znanost prvi puta pojavila 1669. godine, a za to je zaslužan Danac Niels Stensen. Primijetio je da su u različitim kristalima kvarca, kutovi između ploha uvijek jednaki. Krajem 18. stoljeća, francuski mineralog i kristalograf René Just Haüy, postavio je teoriju da se kristali sastoje od malog broja kristalnih jedinica koje su međusobno povezane bez praznina te tako tvore kristal. Njegov pojam kristalne jedinice se ustvari može usporediti s današnjom jediničnom ćelijom, te se tada kristalografija smatrala dijelom mineralogije jer je osnovna zadaća svih kristalografa bila mjerenje međuplošnih kutova, opisivanje vanjskih ploha te druga optička mjerenja. [1]

Suvremeni pojam kristalografije i njen razvoj započeo je početkom 20. stoljeća, otkrićem difrakcije rendgenskim zraka u kristalu. X-zrake su otkrivene 1895. godine, narav im je jednaka naravi svjetlosti, prolaskom kroz kristal dolazi do raspršenja zraka pomoću atoma u kristalu. Raspršene X-zrake, posljedicom unutarnje simetrije i prostornog rasporeda atoma u kristalu, se interferentno pojačavaju u nizu određenih prostornih smjerova te time nastaje difrakcijska slika. Kako bi se odredila kristalna struktura, potrebno je izmjeriti prostorne smjerove i intenzitete difrakcijskih maksimuma. Upravo zbog svoje trodimenzionalne građe i periodičnim rasporedom atoma, kristali su idealna tijela za proučavanje strukture i odnosa između atoma u samom rasporedu kristalne rešetke. Rendgenska kristalografija postala je jedna od vodećih znanosti za proučavanje svojstava materijala i kristalne strukture. Kako bi se ubrzalo i omogućilo istraživanje nesimetričnih struktura, usvojile su se nove metode istraživanja i izvori zračenja poput elektronskog, neutronske i sinkrotronskog. [1,2]

Daljnijim razvojem znanosti te kombinacijom eksperimentalnih i računskih tehnika (uporaba računala), omogućeno je brzo i uspješno određivanje strukture kompleksnijih spojeva poput proteina, nukleinskih kiselina, penicilina, vitamina B₁₂ i dr. Podaci o konfiguraciji, konstituciji i konformaciji su vrlo bitni kvantitativni i kvalitativni podaci za pojedini dio kemije jer je potrebno prije samo računanja znati vrste atoma, veze između njih, prostorni raspored, mogućnost vrtnje ili savijanja oko određene veze i dr. Pomoću difrakcijskih metoda također se mogu odrediti kristalne faze i kvantitativna fazna analiza, fazni dijagrami, granice topljivosti, veličina kristala, deformacije i dr. Na primjeru grafita (Slika 2.) i dijamanta (Slika 1.), može se zaključiti da iako su u obje strukture prisutni samo atomi ugljika, strukture su potpuno različite pa time i fizikalna i kemijska svojstva. Grafit je po prirodi neproziran, mekan, lomljiv te se strukturno razlikuje po tome što je svaki atom ugljika vezan sa susjedna tri atoma ugljika. S druge strane, dijamantna struktura je puno stabilnija, svaki atom ugljika je povezan tetraedarski sa susjedna četiri atoma ugljika što za rezultat ima visoku temperaturu tališta, izrazitu tvrdoću, ali i neke mane poput neprovođenja električne struje što nije slučaj kod grafita. Sve sličnosti i razlike su objašnjene rendgenskom kristalografijom, jer X-zrake prodiranjem u kristal, daju točan raspored atoma i elektrona te se pomoću tih podataka može odrediti struktura same tvari te koristiti za daljnja istraživanja ili primjenu u svakodnevnom životu. [1,2,3]



Slika 1. Struktura dijamanta [3]

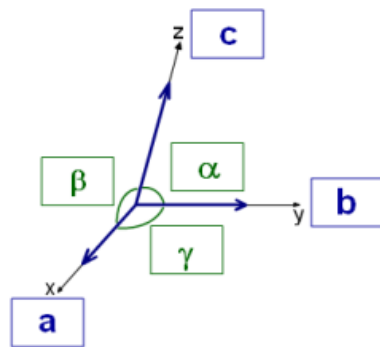


Slika 2. Struktura grafita [3]

2. 2. Građa kristala

Kristali predstavljaju termodinamički stabilno čvrsto stanje u kojemu su atomi, ioni ili molekule pravilno raspoređeni te se periodički ponavljaju u sve tri dimenzije. Glavna karakteristika kristala je da daju „oštru“ difrakcijsku sliku, tj. većina difraktiranog intenziteta je sadržana u prilično oštrim Braggovim maksimumima. Trodimenzionalnu strukturu karakterizira anizotropija kristala, što znači da u različitim smjerovima kristal poprima različite vrijednosti za svoja fizikalna svojstva. Tako npr. čvrstoća lomljenja, provodljivost (grafit), indeks loma (kalcit) ili boja (turmalin) sadrže različite vrijednosti u različitim smjerovima ovisno o ponavljanju jedinki, tj. motiva. [4,5]

Najmanja građevna jedinica kristala naziva se jedinična ćelija te njenim periodičkim ponavljanjem uzduž određenih smjerova nastaje kristalna rešetka. Kristalografske osi ćelije (Slika 3.) su zapravo vektori koji definiraju ćeliju, a one se obilježavaju slovima a , b i c , dok se kutovi među osima označavaju s α , β i γ . Elementarne ćelije se međusobno mogu razlikovati duljinom osi i kutovima među osima i redu simetrije pa tako postoji sedam glavnih kristalnih sustava koji su prikazani u Tablici 1. Kombinacijom jedne ili više operacija rotacije i inverzije karakterizira se simetrija kristala te se smješta u jedan od sedam kristalnih sustava. Svaka točka u kristalnom sustavu mora biti jednako udaljena od susjedne točke, u istom smjeru i imati jednak broj susjeda kao i druga. Rasporedom atoma u kristalnoj rešetki bavio se francuski kristalograf Bravais u 19. stoljeću. Kombinacijom duljine osi, veličine kutova i mogućnosti rotacije, inverzije kod pojedinih sustava, došao je do zaključka da je mogući broj rešetki 14. Tako postoje jednostavna kubična (SC), prostorno-centrirana kubična (BCC), plošno-centrirana kubična (FCC), jednostavna tetragonska, volumno centrirana-tetragonska, rompska jednostavna i prostorno-centrirana, bazno i plošno-centrirana rompska, jednostavna trigonska, jednostavna heksagonska, jednostavna i volumno-centrirana monoklinska, te triklinska. [4,5,6,7]



Slika 3. Kristalografske osi ćelije [6]

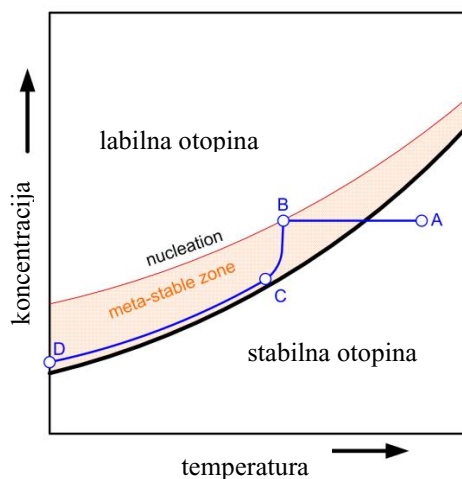
Tablica 1. Kristalografski sustavi i obilježja [6]

| KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI | OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ĆELIJE | OZNAKE REŠETKI |
|----------------------------|--|-------------------|
| Kubni | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, I, F |
| Tetragonski | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, I |
| Ortorompski | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | P, C, I, F |
| Trigonski | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | R |
| Heksagonski | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | P |
| Monoklinski | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | P, C |
| Triklinski | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | P |

2. 3. Teorija kristalizacije

Kristalizacija je proces kod kojega dolazi do formiranja kristalne tvari iz tekućine, plina ili amorfne tvari. Tako formirani kristali imaju vrlo pravilnu strukturu koja se naziva kristalna rešetka. Mogućnost gustog pakovanja te pravilan raspored atoma u strukturi, „zabranio“ je ulazak stranih molekula u kristalnu rešetku. Tako se kristalizacijom dobiva produkt visoke čistoće koji se najčešće primjenjuje u kemijskoj i farmaceutskoj industriji.

Princip kristalizacije zasniva se na određenoj topljivosti spoja u otapalu pri nekoj temperaturi, tlaku i dr. Kristalna krutina nastaje kad dođe do promjene navedenih uvjeta pri čemu topljivost postaje sve manja. Svi kristalizacijski procesi se sastoje od pripreve zasićene otopine ili taline. Prezasićenost je glavna sila pod čijim utjecajem dolazi do rasta novih kristala. Na Slici 4. prikazan je dijagram kristalizacije hlađenjem skupa s granicom topljivosti. Ako se otopina hladi od točke A (nezasićena otopina) prema B, ulazi se u meta stabilno stanje pri čemu dolazi do rasta već postojećih kristala, no ne dolazi do formiranja novih. Daljnjim hlađenjem do točke B dolazi do formiranja novih kristala, nukleacije te je otopina labilna. Formiranjem novih kristala dolazi do drastičnog pada koncentracije do točke C pri čemu se ponovno javlja meta stabilno stanje. Daljnjim hlađenjem dolazi do rasta postojećih kristala i formiranja jediničnih kristala čemu se i teži. U točki D je kraj procesa kristalizacije. Novi kristali jedino će se formirati u prezasićenoj otopini jer pri blagoj zasićenoj otopini, energija potrebna za formiranje čvrsto-tekuće granice je veća nego energija koja se oslobodi pri formiranju klastera. [8]



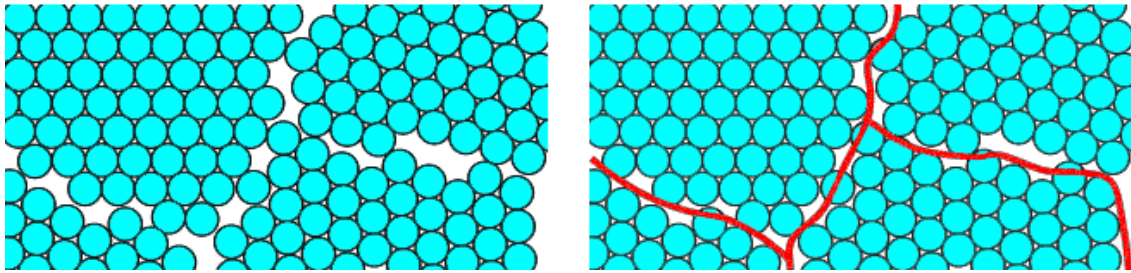
Slika 4. Dijagram topljivosti [8]

2. 4. Vrste kristala

Svojstva kristala ne ovise samo o vrsti sustava u kojemu kristaliziraju nego i o prirodi kemijske veze, duljinama među atomima te ponajviše o vrsti od koje su izgrađeni. Kristali koji ne sadrže nikakve defekte, koji su „savršeni“, nazivamo idealnim kristalima. U stvarnosti ne postoje takvi kristali, čiji se strukturni motivi ponavljaju pravilno u sve tri dimenzije u beskonačnost. Nula-dimenzionalni defekti su vrste defekata koji opisuju prazna mjesta u rešetci koja su prisutna u mineralima zbog različite oksidacije stanja iona metala (npr. Fe^{3+} i Fe^{2+}). Druga vrsta defekata su supstitucijski defekti koji nastaju jednog atoma ili iona rešetke nekim drugim elementom. To se najčešće događa s atomima koji su sličnog naboja i/ili radijusa, poput magnezijevog i kalcijevog iona. Takav defekt ne mora nužno biti karakteriziran lošom osobinom jer se pomoću njega lako mogu manipulirati fizikalna i kemijska svojstva samog materijala koji se koristi. Glavna podjela kristala je po koncentraciji/količini defekata u samoj kristalnoj rešetci te se dijele na jedinične kristale, polikristale i amorfne. Kristale također možemo razlikovati i po vrsti građevnih elemenata kristalne rešetke, poput ionskih, molekulskih, atomskih te kristale metala. [5,9]

2. 4. 1. Polikristali

Polikristalni materijali se sastoje od više grupiranih jedinki koje su međusobno povezane kemijskim vezama u kristalnu rešetku (Slika 5.). Posjeduju nešto više kristalnih defekata od jediničnih kristala poput dvodimenzionalnih defekata na međupovršini dva pojedinačna kristalita (granica čestice). Jedan od ovih defekata je i defekt blizanaca, gdje ako je zajednička međupovršina dva susjedna kristalita, a imaju različitu kristalnu orijentaciju, rastu nezavisno jedan o drugome. Također su mogući i trodimenzionalni defekti kod kojih dolazi do tzv. ugradnje zraka/plina prilikom brzog rasta kristala. Prilikom pripreve polikristalnih materijala važno je obratiti pažnju na nukleacijsko mjesto, međusobnu interakciju jedinki, anizotropiji, veličini čestice i dr. Najčešće su to materijali poput metala, legura, keramike, te se primjenjuju u različitim industrijskim postrojenjima. Polikristalne materijale možemo u grubo podijeliti na mikrokristalne (1-1000 μm), sitnozrnate (250-1000 nm) te nanokristalne (1-250 nm). [9,10,11]

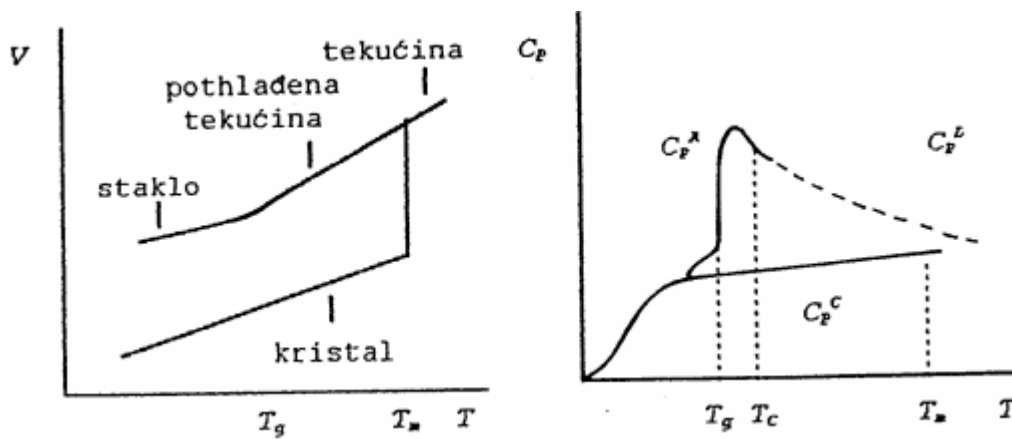


Slika 5. Polikristal i granice jedinki [11]

2. 4. 2. Amorfni materijali

Amorfni materijali predstavljaju neuređeni sistem te nemaju nikakvu periodičnost uzduž kristalne strukture. Često se nazivaju i nekristaliničnim slitinama jer im je uređenje kratkog doseg na udaljenosti od svega nekoliko nanometara. Karakteristike amorfni materijala proizlaze iz njihove strukture i rasporeda atoma, ne sadrže trodimenzionalnu strukturu tako da su krhki, kratak vijek trajanja, prilikom loma pucaju na nepravilne oblike s nepravilnim uglovima. Primjer amornog materijala je staklo koje prilikom loma upravo puca na tisuću komadića različitih i nepravilnih oblika, gelovi, plastike, razni polimeri te tanki filmovi materijala. [12]

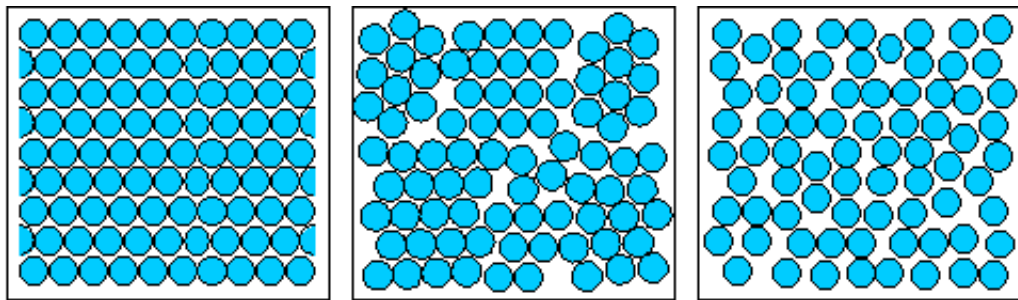
Za formiranje stakla potrebna je velika brzina hlađenja kako bi se spriječila kristalizacija tekuće faze te se postepeno smanjuje temperatura (Slika 6.). T_g označava temperaturu staklastog prijelaza te dolazi do promjene nagiba krivulje prilikom promjene pothlađene tekućine u staklo. Sukladno padu temperature, dolazi i do pada specifičnog toplinskog kapaciteta C_p . U nemetalnim materijala kao što su silikati i polimeri, ostakljivanje se provodi pri malim brzinama hlađenja zbog prirode kemijskih veza u tim materijalima koji tada ograničavaju brzinu kojom atomi i molekule mijenjaju svoj položaj u tekućoj fazi. S druge strane, u metalnim talinama raspodjela atoma se odvija ubrzano te je potrebna velika brzina hlađenja. Struktura amorfni materijala također se može ispitivati pomoću difrakcije X-zraka, elektrona ili neutrona. Za razliku od jediničnih kristala, amorfni difraktogrami sadrže pikove različite širine i visine uslijed neuređene strukture. [12]



Slika 6. Promjena volumena i specifičnog toplinskog kapaciteta uslijed kristalizacije i ostakljivanja [12]

2. 4. 3. Jedinični kristal

Jedinični kristali su vrste kristala za pripravu materijala zbog svoje neprekinute, unikatne i vrlo složene strukture koja im omogućuje specifična svojstva. Upravo zbog svoje strukture, jedinični kristali imaju velike prednosti nego polikristali, najviše što se tiče svojstava. Anizotropni su, što znači da njihova fizikalna svojstva poprimaju različite vrijednosti za različite smjerove. Iako i polikristalni materijali koji su pripremljeni za specifičnu primjenu sadrže izvanredna električna, optička, termička i druga svojstva, ne mogu se mjeriti s jediničnim kristalima upravo zbog razlike u strukturi (Slika 7.). Jedinični kristali, drugog imena monokristali, sadrže zanemarivu koncentraciju defekata u svojoj strukturi te se uspoređuju s idealnim kristalima. Atomi, molekule ili ioni u jediničnom kristali posloženi su pravilno u sve tri dimenzije i jednoliko se ponavljaju. Zbog takvog poretka gradivnih elemenata u kristalnoj rešetci, jedinični kristali sadrže odlična optička, električna, termalna i druga svojstva. Najčešće se koriste u LED diodama, fotodetektorima, laserima visoke snage, računalnim komponentama i dr. [11,12,13]



Slika 7. Raspored atoma u jediničnom kristalu, polikristalu i amorfnom materijalu [11]

Jedinični kristali postoje u prirodi, ali ih je jako malo, stoga se pripremaju različitim metodama, bilo to iz taline, otopine ili plinovite faze. Put priprave jediničnih kristala je vrlo složen i težak, jer je potrebno vrlo precizno kontrolirati uvjete u kojima jedinični kristal može rasti. Ako nisu postavljene nikakve granice do kojih jedinični kristal može rasti, poprimit će standardni oblik s ravnim plohama, kao kod dragog kamenja. Ovisno o kristalografskim smjerovima (x , y i z), kristali sadrže različita fizikalna svojstva u različitim smjerovima. Elastičnost, električna provodnost i indeks loma neće imati istu vrijednost u smjeru $[111]$ i u $[100]$. Ova pojava naziva se anizotropija, a povezana je s rasporedom atoma ili iona u kristalnoj rešetci u kristalografskim smjerovima. S druge strane, tvari koje sadrže ista fizikalna i kemijska svojstva u svim svojim smjerovima nazivaju se izotropima. Stupanj anizotropnosti se povećava što se smanjuje strukturna simetrija. Zbog ovog svojstva sve je veća potražnja i uporaba materijala pripremljenih od jediničnih kristala, jer se mogu manipulirati i kontrolirati optička, termodinamička, električna i druga svojstva. Jedinični kristali mogu se pripremiti iz taline specifičnim postupkom koji se naziva Czochralski proces i Bridgmanovom tehnikom, dok se iz otopine mogu pripremiti metodama isparavanja otapala, polaganim hlađenjem, difuzijom otapala, difuzijom pare, vakuuskom sublimacijom i dr. [4,12,13,14]

2. 4. 3. 1. Metode priprave jediničnih kristala iz otopine

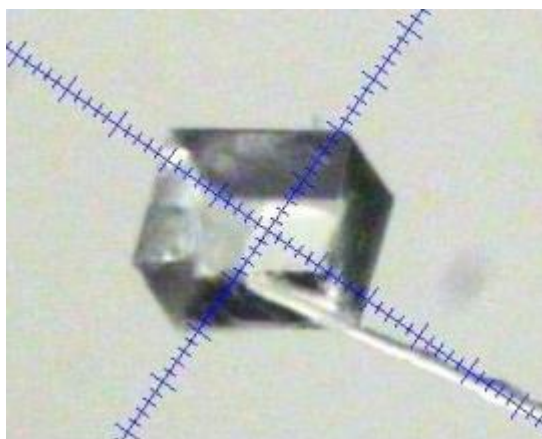
Savršeni jedinični kristali su transparentni, oštih uglova te veličine od 0,1 do 0,4 mm (Slika 8.). Ponekad mogu biti i obojeni, no to se događa u slučaju kad zaostane reaktanta, dođe do sinteze ko-produkata ili jednostavno korištenjem krive metode za kristalizaciju. Cilj kristalizacije je uzgojiti kristal barem u dvije od tri dimenzije. Na veličinu samog kristala i čistoću utječu brojni faktori poput izbora pravog otapala, nukleacijska mjesta, vanjska sila te vrijeme. [15,16]

Prilikom izbora otapala, odabire se otapalo u kojemu je uzorak djelomično topljiv. Ako je uzorak u otapalu jako topljiv, doći će do formiranja mnoštva malih kristala. Upravo iz tog razloga potrebno je izbjegavati prezasićene otopine jer je cilj formiranje jednog jediničnog kristala, a ne mnoštva malih, tj. sraslaca. Prije uporabe određenih metoda, poput difuzije otapala ili difuzije pare, potrebno je definirati otapalo i anti-otapalo, tj. otapalo u kojemu uzorak nije topljiv, ali će pridonijeti rastu kristala. Ako se koristi dva ili više otapala, treba obratiti pažnju da se dobro miješaju kako bi uopće došlo do formiranja kristala iz zajedničke otopine. [15,16]

Malo nukleacijskih mjesta je poželjno jer to rezultira rastom manjeg broja, ali većih i čvršćih jediničnih kristala. Ako je nukleacijskih mjesta puno, doći će do rasta mnogo manjih kristala koji ne zadovoljavaju kriterije jediničnog kristala. Laboratorijska oprema i sami laboratorij moraju biti čisti jer svaka nečistoća ili prašina mogu biti novi nukleacijski centar te onemogućiti rast jediničnih kristala. [15,16,17]

Uporaba vanjske sile i mehaničko ometanje rasta kristala rezultiraju također formiranjem manjih kristala. Najbitnija stavka je pustiti kristale da rastu u miru i tišini, bez vanjskog ometanja i uporabe drugih uređaja u blizini bočice, epruvete ili tikvice u kojima rastu kristali. [15,16,17]

Vrijeme potrebno za kristalizaciju jediničnih kristala je oko 14 dana do mjesec dana, ovisno o kojem se uzorku radi te koja su otapala korištena. Vrijeme je dosta povezano s pravilima uporabe vanjske sile i mehaničkih smetnji. [15,16]



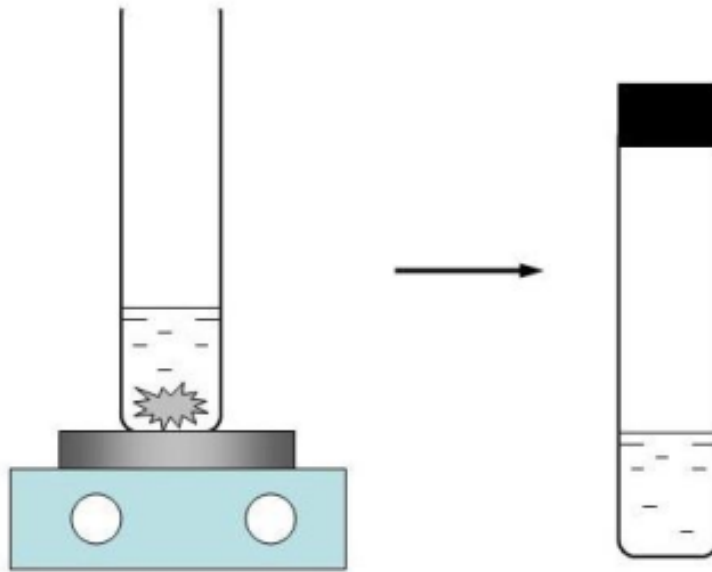
Slika 8. Jedinični kristal [16]

2. 4. 3. 1. 1. Metoda polaganog isparavanja otapala

Metoda polaganog isparavanja otapala jedna je od najjednostavnijih i najlakših metoda za pripremu jediničnih kristala jer ne zahtjeva spojeve koji su osjetljivi na okoliš u laboratoriju. Potrebno je odabrati pogodno otapalo u kojemu je spoj topljiv te pripremiti zasićenu otopinu. Otopina se polagano zagrijava sve dok se ne otopi cijeli spoj te zatim prenese u čistu posudu i pokrije parafilmom ili aluminijskom folijom (Slika 9.). Napravi se nekoliko rupica na parafilmu i ostavi nekoliko dana kako bi došlo do polaganog isparavanja otapala te samim time povećala koncentracija otopine i rasta kristala. Pri ovoj metodi teško je kontrolirati eksperimentalne uvjete, potrebna je velika količina materijala te nije idealna za spojeve koji su osjetljivi na zrak. [4,15,16,17]

Tri su moguća ishoda kristalizacije:

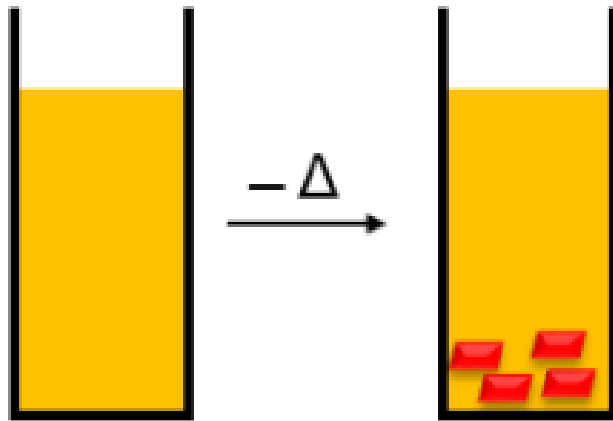
1. nakon nekoliko dana nastaju kristali koji su spremni za rendgensku analizu,
2. nakon nekoliko dana nisu nastali kristali te je potrebno dodati malu količinu spoja (nukleacijski centar) kako bi se pokrenula kristalizacija,
3. ne dolazi do potpunog otapanja spoja pa je potrebno dodati još otapala te ponovno zagrijavati, otopiti spoj te čekati da započne proces kristalizacije.



Slika 9. Zagrijavanje uzorka u pogodnom otapalu [16]

2. 4. 3. 1. 2. Metoda polaganog hlađenja

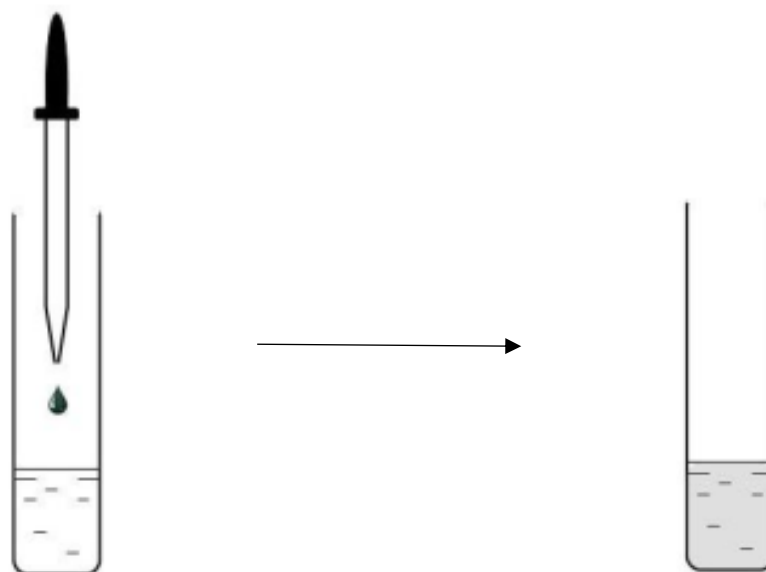
Tehnika polaganog hlađenja je prikladna za otapalo-otopina sustave koji su manje od umjereno topljivi, a vrelište otapala je manje od 100 °C. Pripravi se zasićena otopina spoja koristeći otapalo u kojemu je spoj dobro topljiv te zagrijava. Kako se otopina hladi, postaje sve više zasićenija te se formiraju nukleacijska mjesta koja rastu vremenom i potiču rast kristala. Metoda se može izvesti na dva načina: hlađenjem sa sobne temperature i hlađenjem iz vrućeg otapala. U prvom slučaju potrebno je pripremiti zasićenu otopinu pomoću prikladnog otapala i spoja u Dewarovoj posudi. Kad se spoj potpuno otopi, zatvori se posuda i ostavi u hladnjaku kako bi došlo do polaganog hlađenja i formiranja kristala. Drugi način se također sastoji od priprave otapalo-otopina sustava te zagrijavanja blizu temperature vrelišta. Otopina se zatim ulije u Dewarovu posudu koja sadrži toplu vodu te ostavi da se polagano hladi do sobne temperature. Polaganim hlađenjem do sobne temperature dolazi do formiranja nukleacijskih mjesta i rasta kristala (Slika 10.). [15,16,17]



Slika 10. Formiranje nukleacijskih mjesta metodom polaganog hlađenja [17]

2. 4. 3. 1. 3. Metoda difuzije otapala

Metoda difuzije otapala sastoji se od upotrebe dva ili više otapala koja se međusobno ne miješaju. Uzorak mora biti dobro topljiv u jednom otapalu, a u drugom otapalu izuzetno slabo topljiv ili netopljiv pri čemu drugo otapalo mora biti manje gustoće od prvog otapala (anti-otapalo). Potrebno je otopiti uzorak u otapalu u kojemu je spoj dobro topljiv, lagano zagrijati te zatim polako, uz rub stjenke bočice pomoću kapalice dodati nekoliko mililitara drugog otapala (Slika 11). Jednaki volumen jednog i drugog otapala se trebaju dodati te se treba vidjeti jasna granica između njih ili trebaju biti transparentni. Moguće je i dodati treće otapalo koje se nalazi između ta dva sloja u kojemu se spoj otapa, a ne miješa se s ostala dva otapala. Priređeni sustavi se začepi, izoliraju od vanjskog utjecaja te se dolazi do rasta kristala u roku dva tjedna. [4,15,16,17]



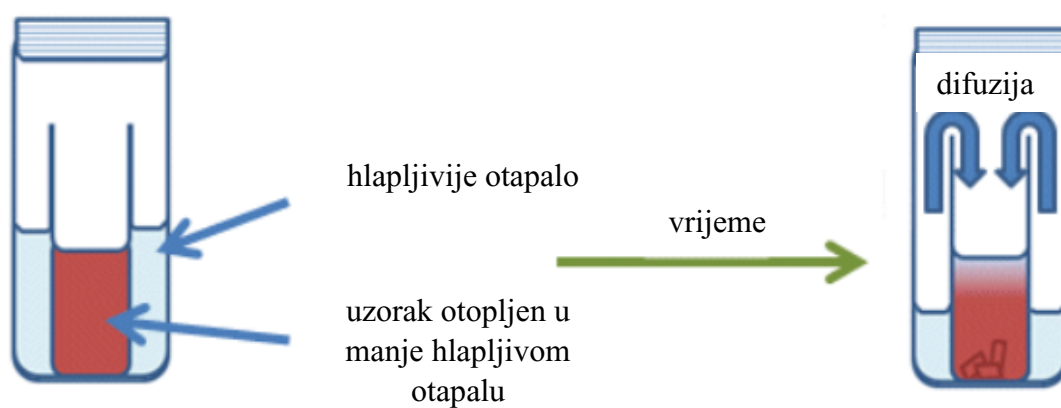
Slika 11. Shema metode difuzije otapala [16]

2. 4. 3. 1. 4. Metoda difuzije para

Ova tehnika je pogodna za miligramske uzorke spoja te one koji su vrlo osjetljivi na uvjete u laboratoriju. Koristi se pri kristalizaciji proteina, ali i na spojeve manje mase jer se postupkom dobivaju kristali prigodni za rendgensku difrakciju. Metoda se sastoji od otapanja uzorka u bočici u kojoj se nalazi prigodno otapalo koje je manje hlapljivo od drugog otapala (Tablica 2.). Drugo, anti-otapalo, koje je više hlapljivo, postavi se također s vanjske strane veće posude te se sve skupa zatvori i ostavi minimalno 14 dana kako bi došlo do difuzije para iz hlapljivijeg otapala u manje hlapljivo te rasta kristala (Slika 12.). Tijekom rasta kristala, posudu ne treba dirati niti bilo kakvom vanjskom silom djelovati. Metodom difuzije para moguće je dobiti velike kristale (nekoliko milimetara) kontroliranjem temperature okoline u kojoj se izvodi sama kristalizacija. [4,16,17,18]

Tablica 2. Pogodna otapala i anti-otapala za metodu difuzije para [4]

| Otapalo | Anti-otapalo |
|-----------------------|------------------------|
| tetrahidrofuran (THF) | cikloheksan |
| metil-formijat | ciklopentan ili heksan |
| diklormetan | cikloheksan |
| etanol | cikloheksan |
| metanol | heksan ili THF |
| acetonitril | tetrahidropiran |
| aceton | kloroform |
| voda | dioksan |



Slika 12. Shema metode difuzije para [18]

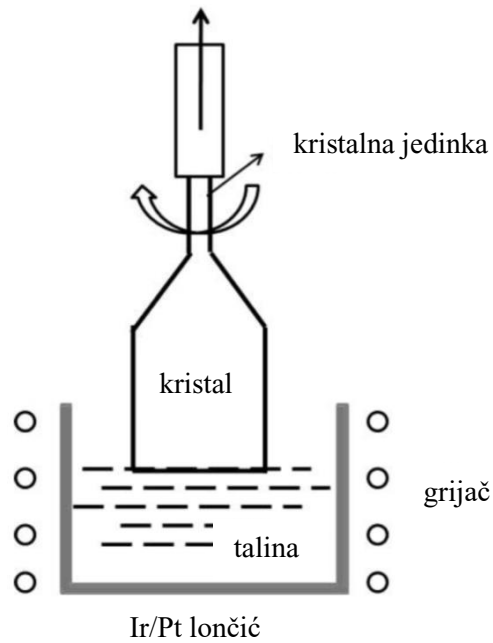
2. 4. 3. 2. Metode priprave jediničnih kristala iz taline

Specifične metode koje se koriste za pripravu velikih jediničnih kristala uključuju Czochralski proces i Bridgmanovu tehniku. Poljski znanstvenik Jan Czochralski, prvi je 1915. upotrijebio tu metodu za pripravu jediničnih kristala, a zasniva se na „izvlačenju“ kristala iz taline usprkos gravitacijskim silama. Ovim procesom se najviše proizvode jedinični kristali silicija koji se koriste kao poluvodiči, računalni čipovi upravo zbog svojih svojstava. Niti jednom drugom metodom nije moguće dobiti „čistije“ jedinične kristale silicija, a vrlo je važan materijal u industriji zbog svojih svojstava poput električne provodnosti, cijene, pouzdanosti te stabilnosti. Danas, više od 90 % solarnih ćelija sadrži podlogu od kristalnog silicija, upravo zbog njegove strukture i poluvodičkih svojstava. Bitna stavka je smanjiti troškove električne i sunčeve energije koja se koristi, a povećati učinkovitost ćelija. [19,20]

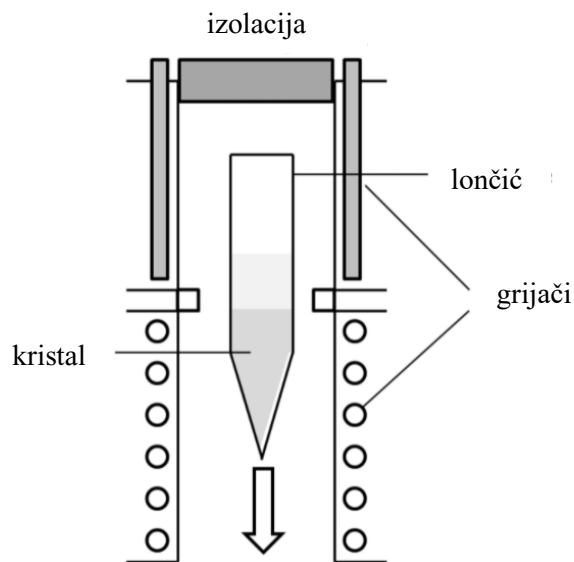
Metoda „rasta iz taline“ se laički rečeno sastoji od hlađenja plina dok ne postane tekućina, te daljnjeg hlađenja dok ne postane krutina. Najbitnija značajka je kontrolirati temperaturu u svakom dijelu procesa kako ne bi došlo do raspada jediničnih kristala i deformacije. Czochralski proces izrade kristalnog silicija započinje s postavljanjem silicija u lončić za taljenje. Električni grijači postupno otapaju silicij i tijekom cijelog postupka kristalizacije zadržavaju određenu temperaturu. Na vrh igle koja je u neposrednom kontaktu s otopljenim silicijem, postavi se kristalna jedinka silicija koja služi kao nukleacijsko mjesto prilikom samog izvlačenja kristala iz taline (Slika 13.). Talina se veže na jedinku i rotacijom igle dolazi do formiranja jediničnog kristala silicija. Na veličinu kristala i uspjeh samog procesa utječe snaga grijača i brzina povlačenja kristala, pomoću koje se određuje promjer, oblik i kut rasta kristala. [19,20,21]

Bridgmanova metoda ima također široku primjenu u pripravi velikih jediničnih kristala. Sastoji se od zagrijavanja materijala u Ir/Pt lončiću, koji ima konusni oblik, iznad točke tališta i polaganog hlađenja pri čemu dolazi do rasta kristala (Slika 14.). Konusni lončić se spušta brzinom koja odgovara rastu kristala, tako da je granica između kristala i taline uvijek na istoj temperaturi. Polaganim hlađenjem, u lončiću nastaje veliki jedinični kristal koji se daljnjom obradom može koristiti u raznim industrijama. Jedini nedostatak metode je taj što se višak nečistoća istiskuje rastom kristala. [20,21]

Sloj nečistoća sve više raste prema gornjem dijelu jer polaganim hlađenjem i nastankom kristala dolazi do prijenosa nečistoća u talinu te se one koncentriraju u višem dijelu kristala. [20, 21]



Slika 13. Shematski prikaz Czočralski metode [21]



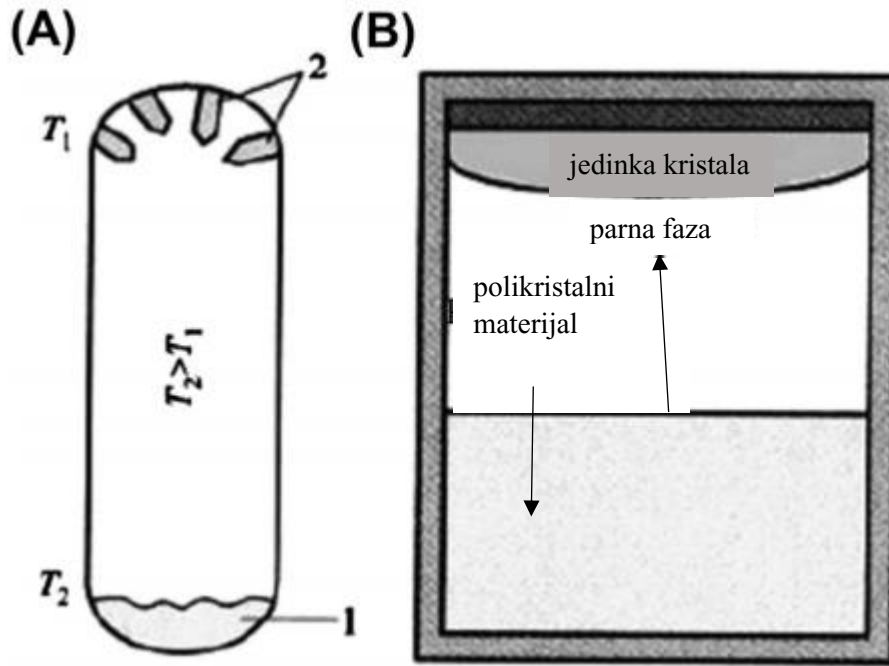
Slika 14. Shematski prikaz Bridgmanove tehnike [21]

2. 4. 3. 3. Sublimacijske metode

Sublimacijska metoda je pogodna metoda za uzgoj kristala iz pare i naziva se metoda fizikalnim prijenosom para. Tehnika se sastoji od zagrijavanja sirovina u lončiću ili kvarnoj cijevi te sublimacijom dolazi do detekcije i praćenja rasta kristala na hladnijoj strani iste cijevi (Slika 15.). Ovom metodom pripravlja se materijali visoke čistoće i tvrdoće te se koriste kao tanki filmovi prilikom oblaganja nekog materijala koji se koristi u raznim industrijama. [22]

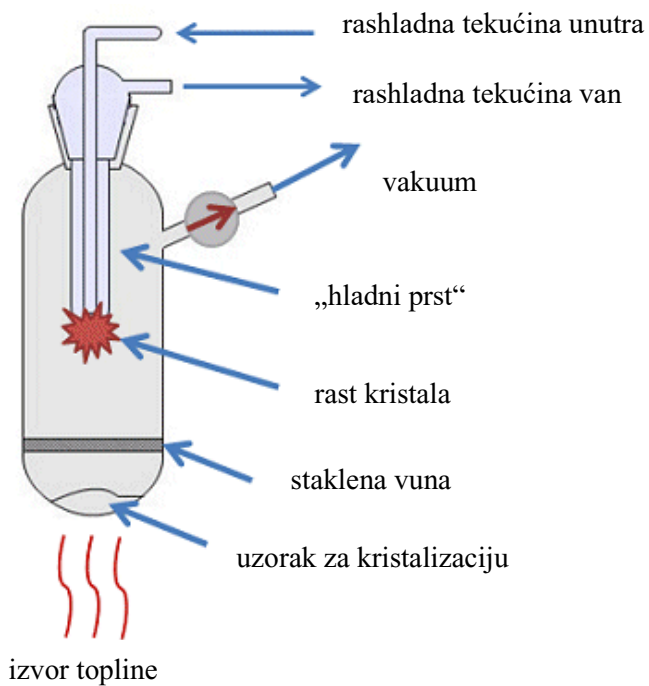
Fizikalno taloženje isparavanjem (PVD) je metoda u kojoj fizikalni procesi kao što su isparavanje, sublimacija ili ionsko sudaranje sa supstratom olakšavaju prijenos atoma s čvrstog ili tekućeg izvora na supstrat. Isparavanje i raspršenje su dvije od najčešće korištenih PVD metoda za pripremu tankih filmova.

Vakuumska sublimacija je metoda koja započinje zagrijavanjem uzorka pri sniženom tlaku dok ne dođe do isparavanja i omogućava prijenos para na hladniji dio cijevi. Može se koristiti statični ili dinamični vakuum ovisno o hlapljivosti materijala. Iznad uzorka materijala dodaje se sloj staklene vune kako bi materijal ostao na dnu cijevi i kako se ne bi mogao ponašati kao nukleacijsko mjesto. U cijev ili bocu može se dodati i dio kemijske opreme zvani „hladni prst“ koji služi kao hladno mjesto na površini za stvaranje kristala (Slika 16.). Takva oprema se najčešće koristi kada je temperatura sublimacije materijala blizu sobne temperature. Tehnika je korisna kad se radi o materijalima koji su osjetljivi na zrak, ali nema veliku primjenu zbog kompleksnosti i postoji mogućnosti temperaturnog raspada materijala koji se kristalizira. [18,22]



1 – sirovina; 2 - kristali

Slika 15. Shematski prikaz sublimacijske metode [22]



Slika 16. Shematski prikaz vakuum sublimacije [18]

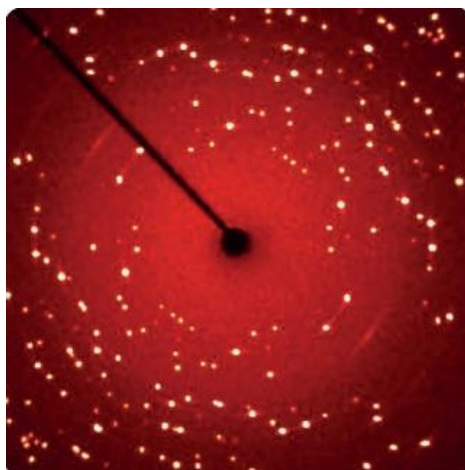
2. 5. Polimorfizam

Polimorfija je fenomen u kojemu kemijski element, spoj ili mineral postoji u dva ili više oblika. Karakterizira ju razlika u fizikalnim i kemijskim svojstvima uslijed različitog rasporeda atoma u kristalnoj rešetci, dok svaka forma sadrži istu građevnu jedinku. Najstabilnijim stanjem se smatra jedinični polimorf pri specifičnim uvjetima, ali postoje i takozvana metastabilna polimorfna stanja. Poznati polimorf je kalcijev karbonat (CaCO_3), odnosno aragonit, vaterit i kalcit, koji sadrže istu građevnu jedinku (CaCO_3), ali različit raspored atoma u trodimenzionalnoj strukturi. Vrlo je bitno znati u kojemu sustavu spoj kristalizira kako bi se mogao na pravi način primijeniti u znanstvene svrhe, posebice farmaciji, gdje su vrlo bitno fizikalno-kemijska svojstva poput topljivosti, stabilnosti, higroskopsnosti i dr. Kristalne krutine koje u svojoj strukturi sadrže molekule vode (voda je otapalo), nazivaju se solvatima, tj. hidratima. Ovisno o broju molekula vode, hidrati se dijele na monohidrate, dihidrate, trihidrate i dr. U slučaju lijekova, nalaze se većinom drugi spojevi unutar strukture poput etilnog alkohola, etil-acetata i dr. Na primjer, solvati pentanola i toluena pokazuju sasvim drugačija fizikalna i kemijska svojstva u usporedbi sa svojim nesolvatiranim polimorfnim oblikom. Pseudopolimorfni oblici se mogu karakterizirati kao poseban razred kristalnih krutina u kojemu otapalo ispuni strukturne praznine u kristalu. Molekule otapala koje se nalaze unutar strukture nisu čvrsto vezane za strukture i njihovim „odlaskom“ ne dolazi do promjene u samoj strukturi, tako da je omogućeno manipuliranje oduzimanja i dodatkom određenog spoja u kristalnu strukturu. Međutim, većina hidrata nije stabilna te dolazi do gubitka vode iz kristala pri čemu nastaju dehidrirani hidrati. Ovaj fenomen dovodi do formiranja aktivnih mjesta u kristalnoj strukturi koji tada mogu reapsorbirati molekule otapala ili se udružiti s ostalim molekulama spojeva u blizini. Ako dođe do dehidracije i vezanja molekula otapala s ostalim spojevima u okolini, dolazi do destabilizacije i poremećaja u fizikalnim i kemijskim svojstvima. Ovisno o molekulskoj raspodjeli u kristalnoj rešetci, polimorfizam se može podijeliti na konformacijski i pakirajući polimorfizam. Konformacijski se događa kada postoji razlika u konformaciji molekula koje grade kristalnu rešetku, a pakirajući dijele istu konformaciju, ali se „pakiraju“ drugačije u 3D rasporedu kristalne rešetke. [23,24]

2. 6. Rendgenska difrakcija

Kristalografija X-zraka na jediničnom kristalu, poznata kao rendgenska kristalografija, je analitička tehnika koja koristi metode pomoću kojih se određuje točan raspored atoma u kristalnoj vrsti. Znanost rendgenske kristalografije započinje 1912. godine, kad je Max von Laue otkrio da kristali difraktiraju rendgensko zračenje te time dokazao da kristali imaju uređenu unutrašnju strukturu. Od tada, rendgenska kristalografija postaje glavna tehnika za određivanje rasporeda i strukture kristala te se sve više koristi u mnogim granama znanosti i industrije. Primjerice, u farmaceutskoj industriji za analizu kristalne strukture lijeka, nakon čega slijedi njegovo patentiranje i proizvodnja. Tehnika ima široku primjenu, od najsitnijih molekula i jednostavnih soli, pa sve do kompleksnih minerala, organometalnih kompleksa, bioloških makromolekula, poput proteina i virusa. [6,25]

Analiza kristalne strukture započinje s W. H. Braggom, koji je uz pomoć Laueovih difraktograma uspio odrediti kristalne strukture nekih spojeva poput NaCl, KCl, KI i dr. Mnogi znanstvenici su se vodili Braggovim izračunima i metodama, tako da su uspjeli odrediti međuatomske udaljenosti te valnu duljinu rendgenskih zraka koje padaju na kristal. Po uzoru na Lauea, Bragg skupa sa svojim sinom Lawrencom, izvodi jednadžbu koja objašnjava kako ustvari dolazi do same difrakcije na kristalu te ju nazivaju Braggovim zakonom. Snop paralelnim monokromatskih X-zraka valne duljine 1 \AA padne na jedinični kristal, on se ponaša kao trodimenzionalna kristalna rešetka i nastaje rendgenska slika uzorka (Slika 17). [6,25]

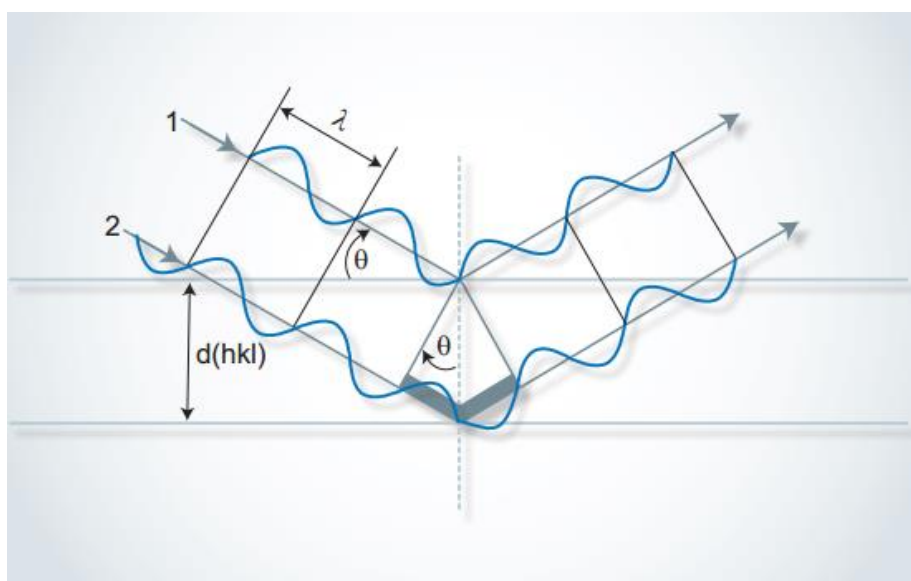


Slika 17. Primjer rendgenske slike uzorka [25]

Difrakcija se sastoji od trodimenzionalnog niza refleksija koje zadovoljavaju uvjete Braggovog zakona :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

pri čemu je n mali cijeli broj koji daje red difrakcije, λ valna duljina rendgenskog zračenja, d je udaljenost između paralelnih rešetkastih ravnina, a θ je kut između upadnog rendgenskog snopa zraka i ravnine rešetke u kristalnoj dimenziji jedinične ćelije u kristalu (Slika 18.). [25]



Slika 18. Shematski prikaz Braggovog zakona [25]

Pri *Braggovoj* metodi koristi se monokromatsko zračenje poznate valne duljine koje upada na rotirajući kristal te zrake nakon ogiba interferiraju i izazivaju zacrnjenje na pozadini. Kod *Laueove* metode koristi se bijela svjetlost pri čemu zrake prolaze kroz kristal u mirovanju. Prolaskom kroz kristalnu rešetku dolazi do difrakcije i interferencije zraka te na fotografskoj ploči koja se nalazi iza kristala nastaju zacrnjenja. *Debey-Scherrerova* metoda koristi monokromatsku svjetlost, te se umjesto kristala nalazi mineralni prah u kapilari koja se okreće. Upadne zrake nakon ogiba interferiraju te izazivaju zacrnjenja na filmu. [4,25]

Za prikupljanje podataka o unutrašnjoj građi kristala, općenito nekog čvrstog tijela, koriste se difraktometri. Automatizirani difraktometar se sastoji od (Slika 19.) :

1. izvora X-zraka, štitnika cijevi, prigušivača i sigurnosnih ventila, monokromatora ili zrcalno sustava za X-zrake i kolimatora za sužavanje upadnog snopa zraka
2. sustav goniometra s 3 ili 4 kružnice koje omogućuju kristalu da bude u točnom određenom položaju prilikom uporabe X-zraka
3. kamere za poravnavanje uzorka i izoštravanje lica (strana) kristala
4. dvodimenzionalni detektorski sustav X-zraka zasnovan na CMOS-u
5. dodatka koji sadrži nisku temperaturu kako bi mogao hladiti uzorak prilikom prikupljanja podataka
6. sučelja koje se temelji na mikroprocesoru koji je zadužen za prikupljanje podataka, upravljanje svim kontrolama poput blokade, prekida zračenja, rotacije kristala i dr.
7. računala s velikom memorijom za pohranu svih podataka uz ostale uređaje, difraktometarskih programa koji kontroliraju podatke i šalju naredbu mikroprocesoru [25].



Slika 19. Rendgenski difraktometar za jedinične kristale zasnovan na CMOS-u [25]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Popis korištenih otapala i spojeva

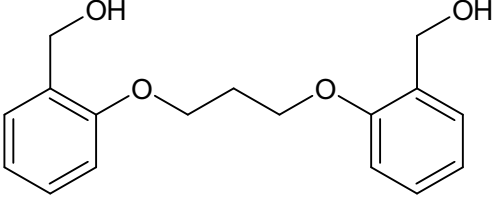
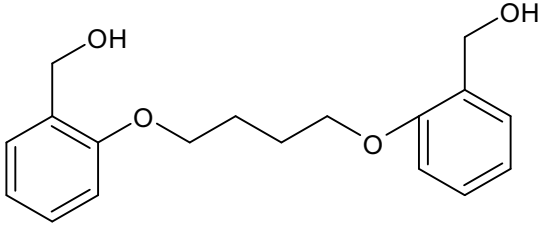
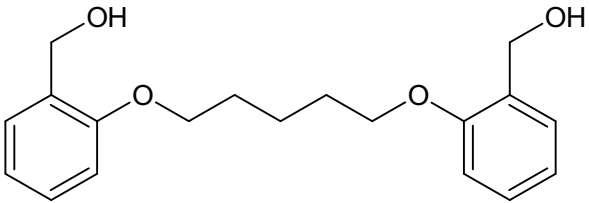
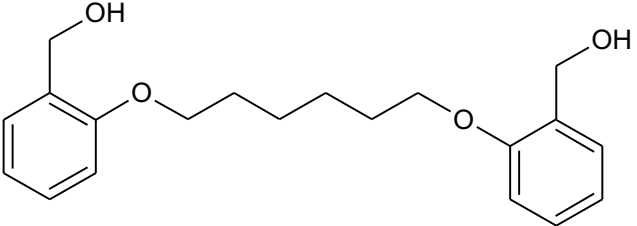
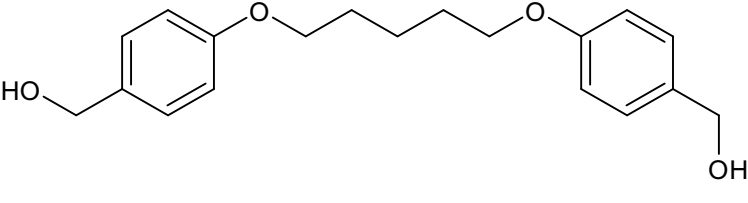
Otapala i spojevi koji su korišteni za kristalizaciju, upotrebljavani su bez prethodnog pročišćavanja. U Tablici 3. navedena su otapala i njihovi parametri, korištena pri određivanju topljivosti određenog spoja te u kristalizacijskim eksperimentima.

Tablica 3. Pregled otapala i parametara korištenih pri kristalizacijskim eksperimentima

| OTAPALO (KRATICA) | FORMULA | $M_r/g \cdot mol^{-1}$ | $t_v/^\circ C$ | $\rho/g \cdot cm^{-3}$ |
|-------------------------|---------------|------------------------|----------------|------------------------|
| ACETONITRIL (ANL) | C_2H_3N | 41,05 | 82 | 0,78 |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | C_4H_9OH | 74,12 | 117,7 | 0,81 |
| BENZEN (BZ) | C_6H_6 | 78,11 | 80 | 0,87 |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | C_6H_{12} | 84,16 | 81 | 0,77 |
| DIETILETER (DETE) | $C_4H_{10}O$ | 74,12 | 34,6 | 0,71 |
| DIKLORMETAN (DCM) | CH_2Cl_2 | 84,93 | 40 | 1,32 |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | C_3H_7NO | 73,1 | 153 | 0,95 |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | C_2H_6OS | 78,13 | 189 | 1,1 |
| KLOROFORM (CLF) | $CHCl_3$ | 119,37 | 61 | 1,48 |
| n-HEKSAN (n-HAN) | C_6H_{14} | 86,18 | 69 | 0,66 |
| ETILMETILKETON (EMK) | C_4H_8O | 72,11 | 79,64 | 0,805 |
| METANOL (MeOH) | CH_3OH | 32,04 | 64,7 | 0,792 |
| ETANOL (EtOH) | C_2H_5OH | 46,07 | 78 | 0,789 |
| 2-PROPANOL (2-POL) | C_3H_7OH | 60,1 | 82,5 | 0,786 |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | $C_5H_{11}OH$ | 88,15 | 138 | 0,814 |
| VODA | H_2O | 18,02 | 100 | 1 |
| AMONIЈAK | NH_3 | 17 | -33 | 0,00072 |
| KLOROVODIČNA KISELINA | HCl | 36,458 | -85,05 | 1,17 |

U Tablici 4. prikazane su strukturne i empirijske formule alkohola korištenih pri kristalizacijskim eksperimentima, tj. različitim metodama pripreve jediničnih kristala iz otopine.

Tablica 4. Spojevi alkohola korišteni pri pripravi jediničnih kristala iz otopine

| Oznaka spoja | Empirijska formula | M_r | Strukturna formula |
|--------------|--------------------|--------|--|
| Do3OH | $C_{17}H_{20}O_4$ | 288,33 |  |
| Do4OH | $C_{18}H_{22}O_4$ | 302,35 |  |
| Do5OH | $C_{19}H_{24}O_4$ | 316,38 |  |
| Do6OH | $C_{20}H_{26}O_4$ | 330,41 |  |
| Dp5OH | $C_{19}H_{24}O_4$ | 316,38 |  |

3. 2. Određivanje topljivosti

Određivanje topljivosti spojeva Do3OH, Do4OH, Do5OH, Do6OH te Dp5OH, provodilo se pomoću 18 različitih otapala navedenih u Tablici 3.

Postupak se sastoji od uzimanja male količine spoja (na vrh špatule), svega nekoliko miligrama, te prinese u epruvetu u kojoj se već nalazi jedno od nabrojanih 18 otapala. Volumen otapala koji se koristi varira između 1-2 mL, ovisno o količini uzorka te se dodaje pomoću automatske pipete. Sadržaj epruvete se promućka i prvo vizualno odredi topljivost spoja u određenom otapalu pri sobnoj temperaturi. Ukoliko u epruveti zaostane neotopljenog uzorka, potrebno je lagano zagrijati epruvetu (najviše do temperature vrelišta određenog otapala) pomoću vodene kupelji, ponovno promućkati te vizualno odrediti topljivost. U tablicu se upisuje topljivost spoja pri sobnoj i povišenoj temperaturi, ocjenom od 1 do 5 što odgovara „netopljivom“ i „potpuno topljivo“. Tako priređene epruvete zatvorene su parafilmom te ostavljene da uzorak kristalizira kako bi se mogla odabrati ispravna metoda pripreme jediničnih kristala iz otopine te samim time odrediti kristalna i molekularna struktura metodom rendgenske difrakcije.

3.3. Pripreme jediničnih kristala iz otopine različitim metodama

3. 3. 1. Metoda polaganog hlađenja

Ova metoda je jedna od najjednostavnijih metoda pripreme jediničnih kristala iz otopine. Ispitivani uzorak mase svega nekoliko miligrama (vrh špatule) otopi se u odgovarajućem otapalu (1-2 mL) u epruveti. Tako pripremljeni sustav zagrije se, promućka kako bi se sav sadržaj u epruveti otopio, zatvori parafilmom te ostavi na sobnoj temperaturi 14 do mjesec dana kako bi došlo do postupnog hlađenja i kristalizacije spoja. Dobiveni kristali promatraju se pod lupom kako bi se utvrdilo jesu li metodom nastali jedinični kristali odgovarajućih svojstava i veličine. Ova metoda korištena je za pripravu većine jediničnih kristala svakog pojedinog spoja, a označava se simbolom ΔT .

3. 3. 2. Isparavanje otapala

Metoda evaporacije dosta je slična eksperimentalno metodi polaganog hlađenja, jedina razlika je što se na otvoru epruvete koji se prekrije parafilmom, probuši nekoliko rupica kako bi otapalo moglo isparavati. Postupak se sastoji od unosa određenog uzorka mase nekoliko miligrama u epruvetu s određenim otapalom, promućka te zagrije na određenu temperaturu kako bi se uzorak otopio (ili ne dolazi do zagrijavanja ako je uzorak topljiv pri sobnoj temperaturi). Kad se uzorak potpuno otopio, epruveta se zatvori parafilmom te se probuši nekoliko rupica kako bi otapalo moglo lagano isparavati. Sustav se ostavi 14 do mjesec dana u mirovanju, zatim se dobiveni kristali promatraju pod lupom te ako su nastali jedinični kristali, karakteriziraju se rendgenskom difrakcijom.

Jedinični kristali spoja Do3OH pripremljeni su u EMK-u, MeOH-u, DCM-u, benzenu, kloroformu.

Jedinični kristali spoja Do4OH pripremljeni su u EMK-u, cikloheksanu, kloroformu.

Jedinični kristali spoja Do5OH pripremljeni su u cikloheksanu, kloroformu, benzenu.

Jedinični kristali spoja Do6OH pripremljeni su u ANL-u, DCM-u, kloroformu, metanolu.

3. 3. 3. Difuzija otapala (sustav tekuće-tekuće)

U maloj bočici od 15 mL otopi se uzorak spoja koji se želi kristalizirati u 3 mL otapala. Sadržaj se zagrije na kupelji ukoliko ne dođe do direktnog otapanja uzorka u otapalu na sobnoj temperaturi. Nakon što se uzorak otopio, uz rub stjenke pomoću kapalice, dodaje se anti-otapalo približno jednakog volumena kao i otapalo. Sustav se zatvori i ostavi da miruje 14 do mjesec dana te se zatim pod lupom promatraju nastali kristali. Kombinacije otapala i anti-otapala za pojedine spojeve su navedene u Tablici 5.

Tablica 5. Otapala i odgovarajuća anti-otapala pri izboru metode difuzije otapala

| SPOJ | REDNI BROJ | OTAPALO | ANTI-OTAPALO |
|-------|------------|---------|------------------|
| Do3OH | 1. | DMF | H ₂ O |
| | 2. | DMSO | H ₂ O |
| Do4OH | 1. | DMF | H ₂ O |
| | 2. | DMSO | H ₂ O |
| Do5OH | 1. | DMF | H ₂ O |
| | 2. | DMSO | H ₂ O |
| Do6OH | 1. | DMF | H ₂ O |
| | 2. | DMSO | H ₂ O |
| Dp5OH | 1. | DMF | H ₂ O |
| | 2. | DMSO | H ₂ O |

3. 3. 4. Difuzija plinovitom fazom

Određena masa uzorka (vrh špatule) otopi se u maloj bočici (vijalici) u 3-4 mL otapala. Bočica se zagrije u slučaju da nije došlo do otapanja uzorka na sobnoj temperaturi te prenese u veću bocu, tako da ne dodiruje stjenke, u kojoj se nalazi drugo hlapljivije otapalo (anti-otapalo). Cijeli rekristalizacijski sustav se zaštiti parafilmom i ostavi na mirovanje kako bi pare hlapljivijeg otapala difuzijom prešle u bočicu i time stvorili zasićeniju otopinu te potaknuli rast kristala. Spojevi, otapala i njihova anti-otapala kristalizirana ovom metodom, prikazana su u Tablici 6.

Tablica 6. Kombinacije otapala i anti-otapala za spojeve Do4OH i Do5OH

| SPOJ | REDNI BROJ | OTAPALO | ANTI-OTAPALO |
|-------|------------|-------------------|-----------------|
| Do4OH | 1. | kloroform (CLF) | n-heksan (nHAN) |
| Do5OH | 1. | diklormetan (DCM) | n-heksan (nHAN) |

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. 1. Rezultati određivanja topljivosti spojeva i izbor metode

U Tablicama 7, 8, 9, 10 i 11 prikazani su rezultati topljivosti korištenih spojeva u rekristalizacijskim eksperimentima. Na osnovi topljivosti spoja pri sobnoj i povišenoj temperaturi u određenim otapalima (od 1 – netopljiv, 2 – slabo topljiv, 3 – umjereno topljiv, 4 – vrlo dobro topljiv do 5 – potpuno topljiv), određena je metoda pomoću koje će se pripravljati jedinični kristali spoja.

Tablica 7. Određivanje topljivosti spoja Do3OH i izbor metode

| OTAPALO | TOPLJIVOST | TOPLJIVOST PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI | METODA |
|-------------------------|------------|--|--------------|
| ACETONITRIL (ANL) | 5 | 5 | isparavanje |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | 4 | 5 | isparavanje |
| BENZEN (BZ) | 0 | 5 | ΔT |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | 0 | 0 | - |
| DIETILETER (DETE) | 0 | 0 | - |
| DIKLORMETAN (DCM) | 4 | 5 | isparavanje |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | 5 | 5 | dif. otapala |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | 5 | 5 | dif. otapala |
| KLOROFORM (CLF) | 1 | 5 | ΔT |
| n-HEKSAN (n-HAN) | 0 | 1 | - |
| ETILMETILKETON (EMK) | 4 | 5 | isparavanje |
| METANOL (MeOH) | 5 | 5 | isparavanje |
| ETANOL (EtOH) | 0 | 5 | ΔT |
| 2-PROPANOL (2-POL) | 0 | 5 | ΔT |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | 0 | 5 | ΔT |
| VODA | 0 | 0 | anti-otapalo |
| AMONIЈAK | 0 | 1 | - |
| KLOROVODIČNA KISELINA | 0 | 1 | - |

Tablica 8. Određivanje topljivosti spoja Do4OH i izbor metode

| OTAPALO | TOPLJIVOST | TOPLJIVOST PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI | METODA |
|--------------------------------|-------------------|---|---------------------|
| ACETONITRIL (ANL) | 4 | 5 | isparavanje |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | 2 | 5 | ΔT |
| BENZEN (BZ) | 1 | 5 | ΔT |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | 4 | 5 | isparavanje |
| DIETILETER (DETE) | 1 | 5 | ΔT |
| DIKLORMETAN (DCM) | 3 | 5 | ΔT |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | 5 | 5 | dif. otapala |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | 5 | 5 | dif. otapala |
| KLOROFORM (CLF) | 5 | 5 | dif. para |
| n-HEKSAN (n-HAN) | 1 | 1 | dif. para |
| ETILMETILKETON (EMK) | 4 | 5 | isparavanje |
| METANOL (MeOH) | 2 | 5 | isparavanje |
| ETANOL (EtOH) | 1 | 5 | ΔT |
| 2-PROPANOL (2-POL) | 0 | 5 | ΔT |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | 0 | 5 | ΔT |
| VODA | 1 | 1 | anti-otapalo |
| AMONIЈAK | 1 | 2 | - |
| KLOROVODIČNA KISELINA | 1 | 2 | - |

Tablica 9. Određivanje topljivosti spoja Do5OH i izbor metode

| OTAPALO | TOPLJIVOST | TOPLJIVOST PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI | METODA |
|--------------------------------|-------------------|---|---------------------|
| ACETONITRIL (ANL) | 3 | 5 | isparavanje |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | 1 | 5 | ΔT |
| BENZEN (BZ) | 0 | 5 | ΔT |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | 1 | 5 | ΔT |
| DIETILETER (DETE) | 5 | 5 | isparavanje |
| DIKLORMETAN (DCM) | 5 | 5 | dif. para |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | 5 | 5 | dif. otapala |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | 3 | 5 | dif. otapala |
| KLOROFORM (CLF) | 5 | 5 | isparavanje |
| n-HEKSAN (n-HAN) | 0 | 1 | dif. para |
| ETILMETILKETON (EMK) | 5 | 5 | isparavanje |
| METANOL (MeOH) | 4 | 5 | isparavanje |
| ETANOL (EtOH) | 4 | 5 | isparavanje |
| 2-PROPANOL (2-POL) | 0 | 5 | ΔT |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | 1 | 5 | ΔT |
| VODA | 1 | 3 | anti-otapalo |
| AMONIЈAK | 1 | 4 | - |
| KLOROVODIČNA KISELINA | 1 | 3 | - |

Tablica 10. Određivanje topljivosti spoja Do6OH i izbor metode

| OTAPALO | TOPLJIVOST | TOPLJIVOST PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI | METODA |
|--------------------------------|-------------------|---|---------------------|
| ACETONITRIL (ANL) | 4 | 5 | isparavanje |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | 3 | 5 | ΔT |
| BENZEN (BZ) | 3 | 5 | ΔT |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | 1 | 3 | - |
| DIETILETER (DETE) | 1 | 5 | ΔT |
| DIKLORMETAN (DCM) | 4 | 5 | isparavanje |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | 4 | 5 | dif. otapala |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | 3 | 5 | dif. otapala |
| KLOROFORM (CLF) | 5 | 5 | isparavanje |
| n-HEKSAN (n-HAN) | 1 | 4 | ΔT |
| ETILMETILKETON (EMK) | 2 | 5 | ΔT |
| METANOL (MeOH) | 3 | 5 | isparavanje |
| ETANOL (EtOH) | 0 | 5 | ΔT |
| 2-PROPANOL (2-POL) | 1 | 5 | ΔT |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | 1 | 5 | ΔT |
| VODA | 1 | 1 | anti-otapalo |
| AMONIЈAK | 1 | 3 | - |
| KLOROVODIČNA KISELINA | 1 | 2 | - |

Tablica 11. Određivanje topljivosti spoja Dp5OH i izbor metode

| OTAPALO | TOPLJIVOST | TOPLJIVOST PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI | METODA |
|--------------------------------|-------------------|---|------------------------------|
| ACETONITRIL (ANL) | 0 | 5 | ΔT |
| 1-BUTANOL (1-BOL) | 1 | 5 | ΔT |
| BENZEN (BZ) | 1 | 1 | - |
| CIKLOHEKSAN (CAN) | 0 | 0 | - |
| DIETILETER (DETE) | 0 | 1 | - |
| DIKLORMETAN (DCM) | 1 | 2 | - |
| DIMETILFORMAMID (DMF) | 5 | 5 | dif. otapala |
| DIMETILSULFOKSID (DMSO) | 5 | 5 | dif. otapala |
| KLOROFORM (CLF) | 1 | 3 | - |
| n-HEKSAN (n-HAN) | 0 | 0 | - |
| ETILMETILKETON (EMK) | 1 | 5 | ΔT |
| METANOL (MeOH) | 1 | 5 | ΔT |
| ETANOL (EtOH) | 1 | 5 | ΔT |
| 2-PROPANOL (2-POL) | 1 | 5 | ΔT |
| n-AMILNI ALKOHOL (n-AA) | 1 | 4 | ΔT |
| VODA | 1 | 2 | anti-otapalo |
| AMONIЈAK | 1 | 1 | - |
| KLOROVODIČNA KISELINA | 2 | 2 | - |

4. 2. Jedinični kristali pripremljeni metodama iz otopine

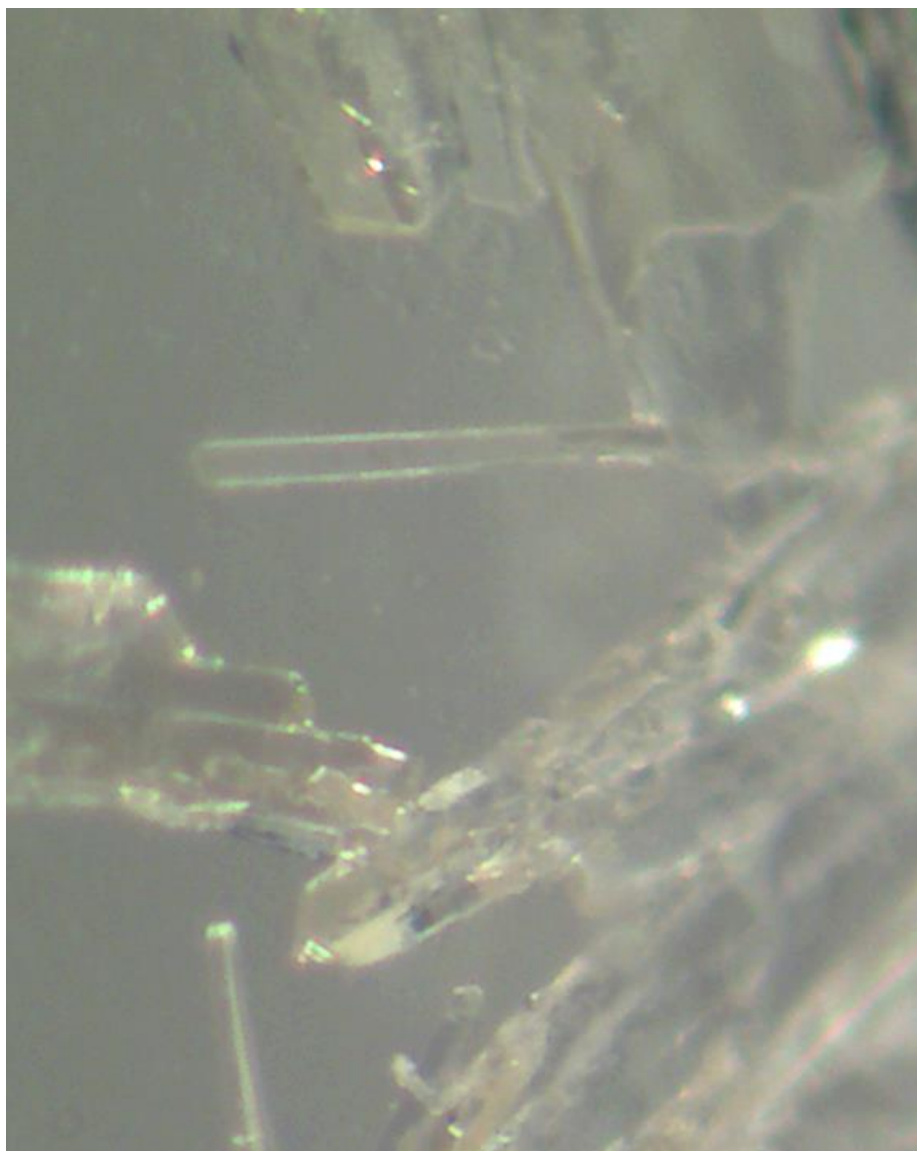
Jedinični kristali spojeva Do3OH, Do5OH i Do6OH, pripremljeni su različitim metodama otopine poput metode isparavanja (evaporacije), polaganog hlađenja te metodom difuzije otapala. Kristali su podvrgnuti rendgenskoj difrakciji te su intenziteti difrakcijskih maksimuma skupljeni pomoću četverokružnog difraktometra Oxford Diffraction SuperNova CCD uz korištenje MoK α zračenja valne duljine 0,71073 Å pri temperaturi 150 K. Pri određivanju kristalne strukture korišteni su računalni programi SIR20041 i SHELXS-972 u WinGX sučelju. Za prikazivanje molekulske i kristalne građe korišteni su programi ORTEPIII, Mercury 2020. Slike kristala kojima nije uspješno određena kristalna struktura prikazane su u dodatku diplomskog rada.

4. 2. 1. Jedinični kristal Do3OH

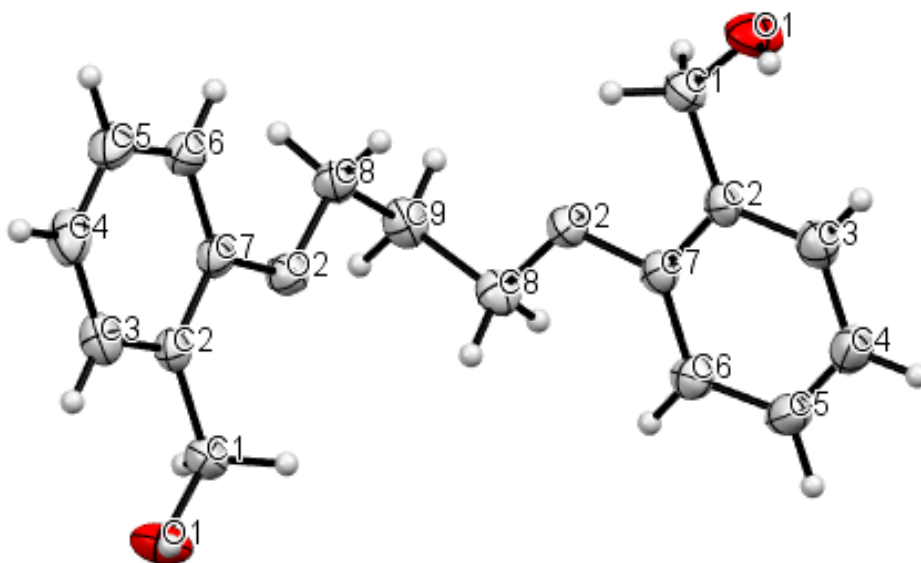
Pomoću metode isparavanja, tj. evaporacije, pripremljen je jedinični kristal spoja Do3OH (Slika 20. i 21.). Koristeći odgovarajuće otapalo, u ovom slučaju benzen, nakon 14 dana došlo je do formiranja i rasta kristala na dnu epruvete. Evaporacijom benzena iz sustava, u kojemu je spoj izuzetno topljiv pri povišenoj temperaturi što se može zaključiti iz tablice 7., dobiveni su prozirni kristali pravilnog igličastog oblika i veličine, koji su se koristili za rendgensku difrakciju.



Slika 20. Jedinični kristal spoja Do3OH pripremljen metodom isparavanja uz otapalo benzen



Slika 21. Uvećani prikaz jediničnog kristala spoja Do3OH



Slika 22. Struktura spoja Do3OH s oznakama nevodikovih atoma

Na slici 22. prikazana je molekulska građa spoja Do3OH dobivenog metodom isparavanja otapala, tj. benzena. U molekuli, dva su benzil alkoholna prstena povezana s 3 metilenska C atoma. Dva benzil alkoholna prstena u molekuli s metilenskim C9 atomom zatvaraju kut od 100,52 °. Udaljenost između dva benzil alkoholna prstena u molekuli iznosi 7,712 Å, dok udaljenost između dva kisikova atoma alkoholne skupine iznosi 9,657 Å.

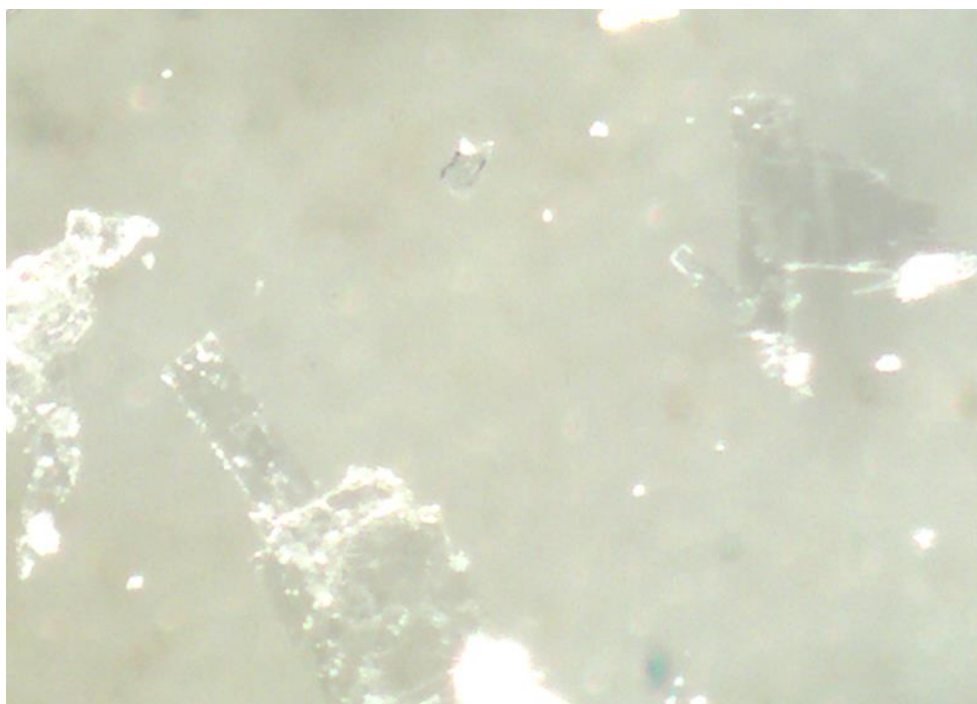
U kristalu se molekule primarno povezuju slabim međumolekulskim interakcijama, dok se vodikovim vezama međusobno povezuju atomi kisika alkoholne skupine i vodika. Spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi $P2_12_12$; $Z=4$. Osnovni kristalografski podaci prikazani su u Tablici 12.

Tablica 12. Opći i kristalografski podaci za spoj **Do3OH**

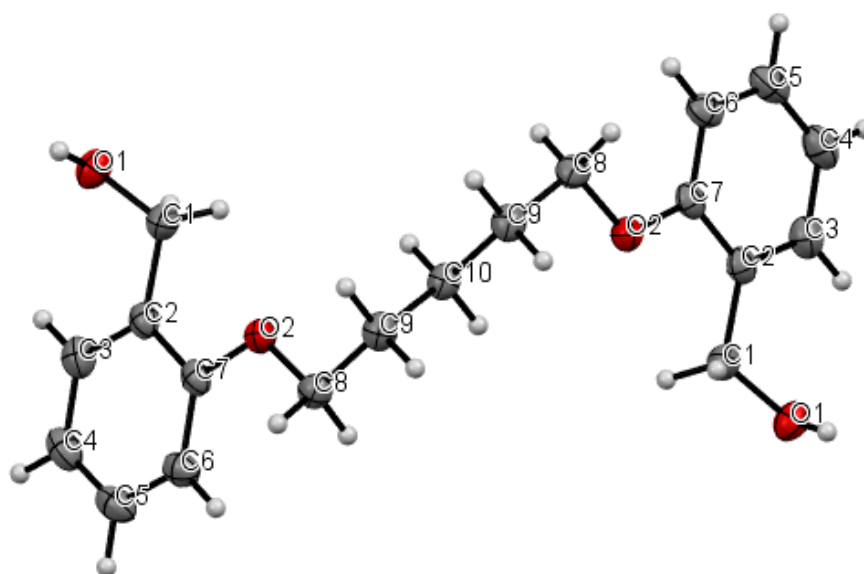
| | |
|-------------------------------------|--|
| Opći podaci: | |
| Formula spoja | C ₁₇ H ₂₀ O ₄ |
| Relativna molekulska masa, M_r | 288,33 |
| Temperatura / K | 150,15 |
| Kristalografski podaci: | |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Rompski, $P2_12_12$ |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| $a / \text{Å}$ | 13,7635(15) |
| $b / \text{Å}$ | 11,6257(12) |
| $c / \text{Å}$ | 9,2742(11) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 1484,0(3) |
| Broj formulskih jedinki, Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc}} \text{ g/cm}^3$ | 1,291 |
| Boja i oblik kristala | Bezbojna iglica |
| Dimenzije kristala, mm | 0,4 × 0,2 × 0,1 |

4. 2. 2. Jedinični kristal Do5OH

Metodom polaganog hlađenja, pripremljen je jedinični kristal spoja Do5OH, prikazan na slici 23. Pomoću odgovarajućeg otapala, u ovom slučaju benzena, nakon 14 do mjesec dana došlo je do formiranja i rasta kristala u bočici. Spoj Do5OH se ne otapa u benzenu pri sobnoj temperaturi, ali zagrijavanjem na povišenoj temperaturi te zatvaranjem bočice parafilmom i polaganim hlađenjem dolazi do rasta kristala. Dobiveni kristali su transparentni, pločastog oblika te kao takvi su korišteni pri rendgenskoj difrakciji kako bi se odredila struktura samog spoja.



Slika 23. Jedinični kristali spoja Do5OH pripravljeni metodom polaganog hlađenja uz otapalo benzen



Slika 24. Struktura spoja Do5OH s oznakama nevodikovih atoma

Na slici 24. prikazana je molekulska građa spoja Do5OH dobivenog metodom polaganog hlađenja uz otapalo benzen. U molekuli, dva su benzil alkoholna prstena povezana s 5 metilenskih C atoma. Dva benzil alkoholna prstena u molekuli s metilenskim C10 atomom zatvaraju kut od 129,08°. Udaljenost između dva benzil alkoholna prstena u molekuli iznosi 10,055 Å, dok udaljenost između dva kisikova atoma alkoholne skupine iznosi 11,133 Å.

U kristalu se molekule primarno povezuju slabim međumolekulskim interakcijama, dok se vodikovim vezama međusobno povezuju atomi kisika alkoholne skupine i vodika. Spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi *Pbcn*; Z=4. Osnovni kristalografski podaci prikazani su u Tablici 13.

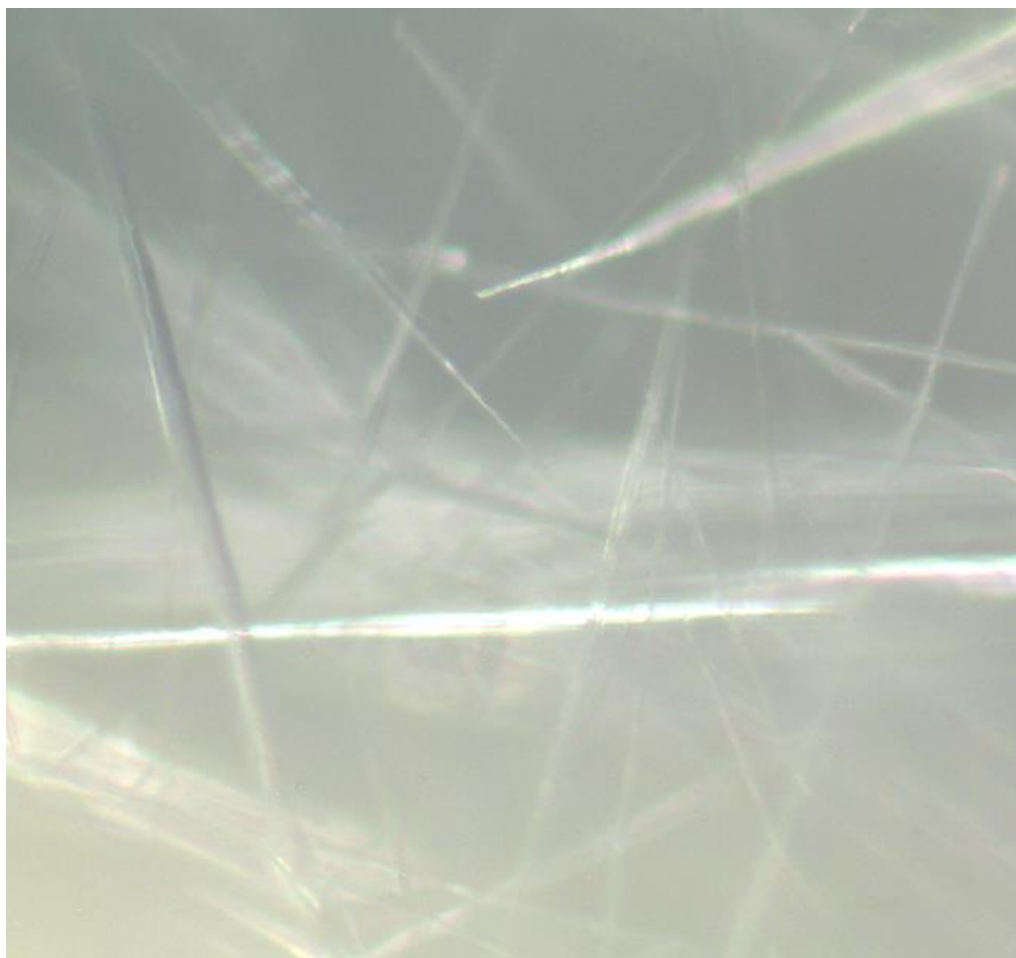
Tablica 13. Opći i kristalografski podaci za spoj **Do5OH**

| Opći podaci: | |
|---|--|
| Formula spoja | C ₁₉ H ₂₄ O ₄ |
| Relativna molekulska masa, <i>M_r</i> | 316,38 |
| Temperatura / K | 150,15 |
| Kristalografski podaci: | |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Rompski, <i>Pbcn</i> |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| <i>a</i> / Å | 24,912(4) |
| <i>b</i> / Å | 4,7195(4) |
| <i>c</i> / Å | 14,0976(13) |
| α / ° | 90 |
| β / ° | 90 |
| γ / ° | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1657,5(3) |
| Broj formulskih jedinki, <i>Z</i> | 4 |
| ρ_{calc} g/cm ³ | 1,268 |
| Boja i oblik kristala | Bezbojna pločica |
| Dimenzije kristala, mm | 0,3 × 0,15 × 0,1 |

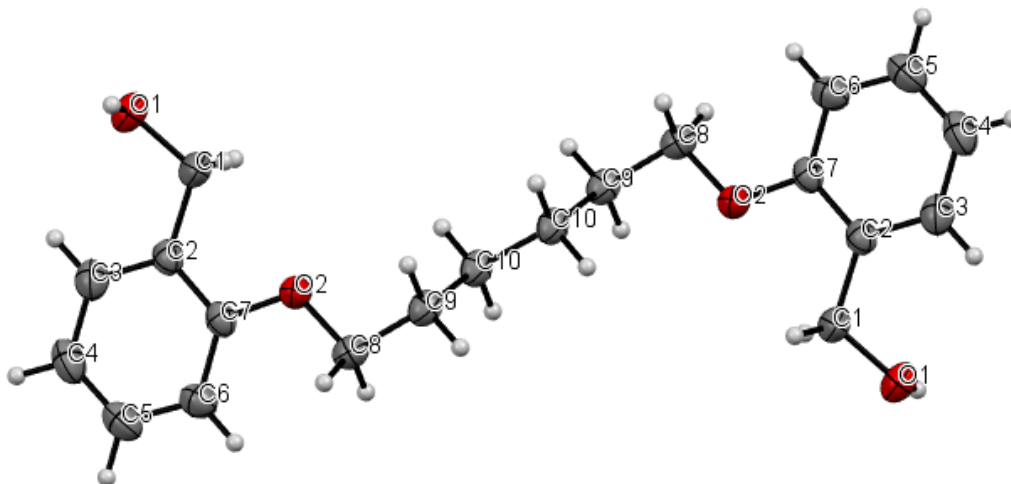
4. 2. 3. Jedinični kristali Do6OH

Metodom difuzije otapala, pripremljeni su jedinični kristali spoja Do6OH, prikazani na slici 25 i 27. Pomoću odgovarajućeg anti-otapala, u ovom slučaju vode, nakon 14 do mjesec dana došlo je do formiranja i rasta kristala u bočici. Jedan od sustava bio je kombinacija dimetilsulfoksida (DMSO) kao otapala i vode kao anti-otapala, dok je drugi sustav bio kombinacija dimetilformamid (DMF) kao otapala i vode kao anti-otapala. Uzorak je dobro topljiv u DMSO-u i DMF-u dok je u vodi netopljiv/jako slabo topljiv što je i omogućilo rast i formiranje kristala. Dobiveni kristali korišteni su za rendgensku difrakciju.

4. 2. 3. 1. Kristalizacija spoja Do6OH u sustavu DMSO/H₂O



Slika 25. Igličasti kristali spoja Do6OH iz sustava DMSO/H₂O



Slika 26. Struktura spoja Do6OH s oznakama nevodikovih atoma

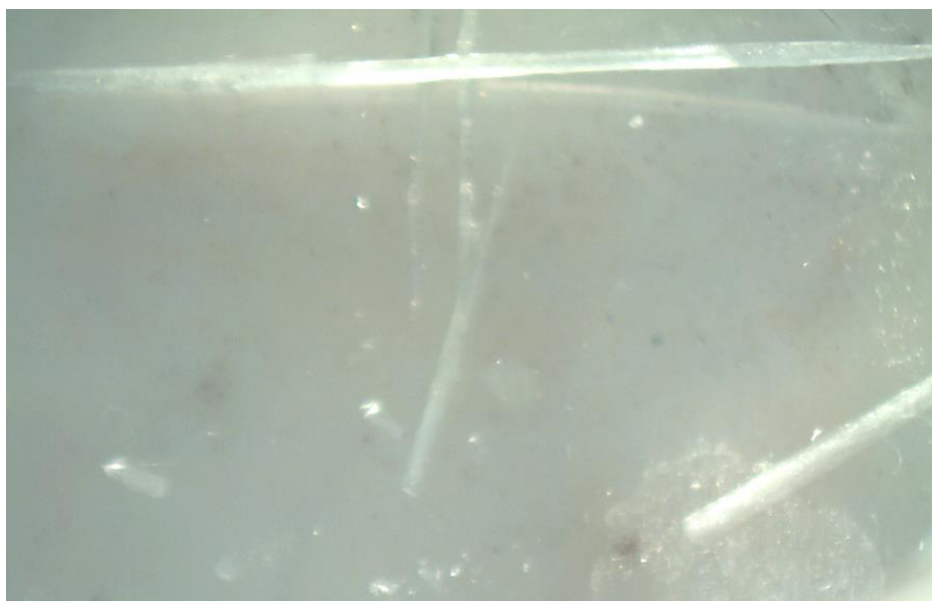
Na slici 26. prikazana je molekulska građa spoja Do6OH dobivenog metodom difuzije otapala, uz otapalo DMSO i antiotapalo vodu. U molekuli, dva su benzil alkoholna prstena povezana s 6 metilenskih C atoma. Dva benzil alkoholna prstena u molekuli s metilenskim C10 atomom zatvaraju kut od $175,87^\circ$ što ukazuje na planarnu strukturu molekule. Udaljenost između dva benzil alkoholna prstena u molekuli iznosi $12,630 \text{ \AA}$, dok udaljenost između dva kisikova atoma alkoholne skupine iznosi $13,461 \text{ \AA}$.

U kristalu se molekule primarno povezuju slabim međumolekulskim interakcijama između atoma kisika koji je u lancu i atoma vodika susjedne molekule, dok se vodikovim vezama međusobno povezuju atomi kisika isključivo alkoholne skupine i vodika. Spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi *Pbca*; $Z=4$. Osnovni kristalografski podaci prikazani su u Tablici 14.

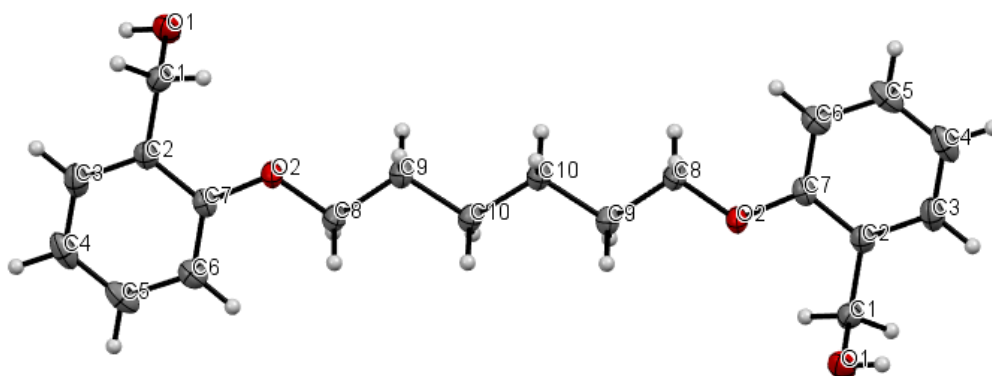
Tablica 13. Opći i kristalografski podaci za spoj **Do6OH (DMSO/H₂O)**

| Opći podaci: | |
|--------------------------------------|--|
| Formula spoja | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ |
| Relativna molekulska masa, M_r | 330,41 |
| Temperatura / K | 150,15 |
| Kristalografski podaci: | |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Rompski, <i>Pbca</i> |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| $a / \text{Å}$ | 4,6281(6) |
| $b / \text{Å}$ | 14,3917(18) |
| $c / \text{Å}$ | 26,534(4) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 1767,3(4) |
| Broj formulskih jedinki, Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g/cm}^3$ | 1.242 |
| Boja i oblik kristala | Bezbojne iglice |
| Dimenzije kristala, mm | 0,4 × 0,1 × 0,1 |

4. 2. 3. 2. Kristalizacija spoja Do6OH u sustavu DMF/H₂O



Slika 27. Igličasti kristali spoja Do6OH iz sustava DMF/H₂O



Slika 28. Struktura spoja Do6OH s oznakama nevodikovih atoma

Na slici 28. prikazana je molekulska građa spoja Do6OH dobivenog metodom difuzije otapala, uz otapalo DMF i antiotapalo vodu. U molekuli, dva su benzil alkoholna prstena povezana s 6 metilenskih C atoma. Dva benzil alkoholna prstena u molekuli sa metilenskim C10 atomom zatvaraju kut od $173,92^\circ$ što ukazuje na planarnu strukturu molekule kao i u slučaju s DMSO/H₂O sustavom. Udaljenost između dva benzil alkoholna prstena u molekuli iznosi 13,708 Å, dok udaljenost između dva kisikova atoma alkoholne skupine iznosi 13,954 Å.

U kristalu se molekule primarno povezuju slabim međumolekulskim interakcijama između atoma kisika koji je u lancu i atoma vodika susjedne molekule, dok se vodikovim vezama međusobno povezuju atomi kisika isključivo alkoholne skupine i vodika. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$; $Z=4$. Osnovni kristalografski podaci prikazani su u Tablici 14.

Tablica 13. Opći i kristalografski podaci za spoj **Do6OH (DMF/H₂O)**

| | |
|---|--|
| Opći podaci: | |
| Formula spoja | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ |
| Relativna molekulska masa, <i>M_r</i> | 330,41 |
| Temperatura / K | 150,15 |
| Kristalografski podaci: | |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Monoklinski, <i>P2₁/c</i> |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| <i>a</i> / Å | 11,9940(19) |
| <i>b</i> / Å | 20,4401(18) |
| <i>c</i> / Å | 7,5411(8) |
| α / ° | 90 |
| β / ° | 91,629(14) |
| γ / ° | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1848,0(4) |
| Broj formulskih jedinki, <i>Z</i> | 4 |
| ρ_{calc} g/cm ³ | 1.188 |
| Boja i oblik kristala | Bezbojne iglice |
| Dimenzije kristala, mm | 0,4 × 0,25 × 0,15 |

4. 2. 3. 3. Usporedba kristalografskih podataka za spoj Do6OH u sustavu DMSO/H₂O i DMF/H₂O

Usporedbom kristalografskih podataka za spoj Do6OH u sustavu DMSO/H₂O i DMF/H₂O, može se zaključiti da je spoj polimorf, tj. da kristalizira u različitim sustavima. Na prvi pogled spojevi izgledaju jednako, u oba sustava nastaju bezbojni, igličasti kristali, strukture spoja su jednake, i sadrže male razlike u udaljenosti između atoma. Rendgenskom difrakcijom dokazano je da sustav DMSO/H₂O kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, dok sustav DMF/H₂O kristalizira u monoklinskom. Također se vidi razlika i u parametrima jedinične ćelije, kao i u dimenzijama kristala. Polimorfija omogućava različita fizikalna i kemijska svojstva, iako je molekulska formula jednaka. Rendgenska difrakcija je najznačajnija tehnika u kristalografiji te je bitno znati u kojemu sustavu spoj kristalizira kako bi se mogao na pravi način primijeniti u znanstvene svrhe, posebice farmaciji.

5. ZAKLJUČAK

Metode pripreve jediničnih kristala i sami jedinični kristali zbog jednostavne pripreve i primjene u brojnim industrijskim postrojenjima i uređajima, sve više su zastupljeni u istraživanjima. U posljednje vrijeme intenzivnije se radi na pripravi jediničnih kristala silicija koji sadrže izvanredna električna, termička i optička svojstva. Fotonaponski sustavi danas koriste najveći volumen monokristala silicija, a silicij koji se koristi u poluvodičima je najčišći te strukturno i kemijski savršen materijal proizveden od strane čovjeka.

Primarni cilj ovog rada bio je pripremiti jedinične kristale iz otopine koristeći se različitim metodama poput polaganog hlađenja, isparavanja, difuzije otapala i difuzije para te istražiti i objasniti kristalnu strukturu pomoću rendgenske difrakcije. Prije same pripreve jediničnih kristala, određena je topljivost pri sobnoj i povišenoj temperaturi određenog spoja u 18 različitih otapala, kako bi se mogla ispravno odabrati metoda pripreve. Priprava spoja Do3OH uz otapalo benzen, metodom evaporacije, uspješno je provedena. Također su uspješno provedene pripreve spoja Do5OH uz otapalo benzen metodom polaganog hlađenja i pripreve spoja Do6OH uz otapalo DMSO i/ili DMF uz anti-otapalo vodu. Sva četiri jedinična kristala su okarakterizirana rendgenskom difrakcijom te su dobiveni rezultati uspoređeni. Spoj Do3OH kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, $P2_12_12$, dok Do5OH također kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, no prostorne grupe $Pbcn$. Rendgenskom difrakcijom otkriveno je da spoj Do6OH u DMSO/H₂O sustavu kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, dok u DMF/H₂O sustavu kristalizira u monoklinskom. Zajednička obilježja su boja i oblik kristala te broj formulskih jedinki, dok se razlikuju u dimenziji, gustoći i parametrima jedinične ćelije. Ostali pripremljeni kristali nisu bili pogodni za difrakcijska ispitivanja uslijed neodgovarajuće veličine, oblika, transparentnosti i dr. Većina kristala su bili sraslaci ili nakupine, dok određeni spojevi u nekim otapalima nisu dali nikakve rezultate. Kao najpouzdanije otapalo pokazao se benzen, dok je spoj Dp5OH zbog svoje *-para* orijentacije pokazao najmanje rezultate formiranja kristala. Polimorfija je standardan pojam kada se radi o pripravi jediničnih kristala te ju karakterizira razlika u fizikalnim i kemijskim svojstvima uslijed različitog rasporeda atoma u kristalnoj rešetci, dok svaka forma sadrži istu gradivnu jedinku. Potrebno je znati u kojemu sustavu spoj kristalizira kako bi se mogao na pravi način primijeniti u znanstvene svrhe, posebice farmaciji, gdje su vrlo bitna fizikalno-kemijska svojstva poput topljivosti, stabilnosti, higroskopnosti.

6. LITERATURNI IZVORI

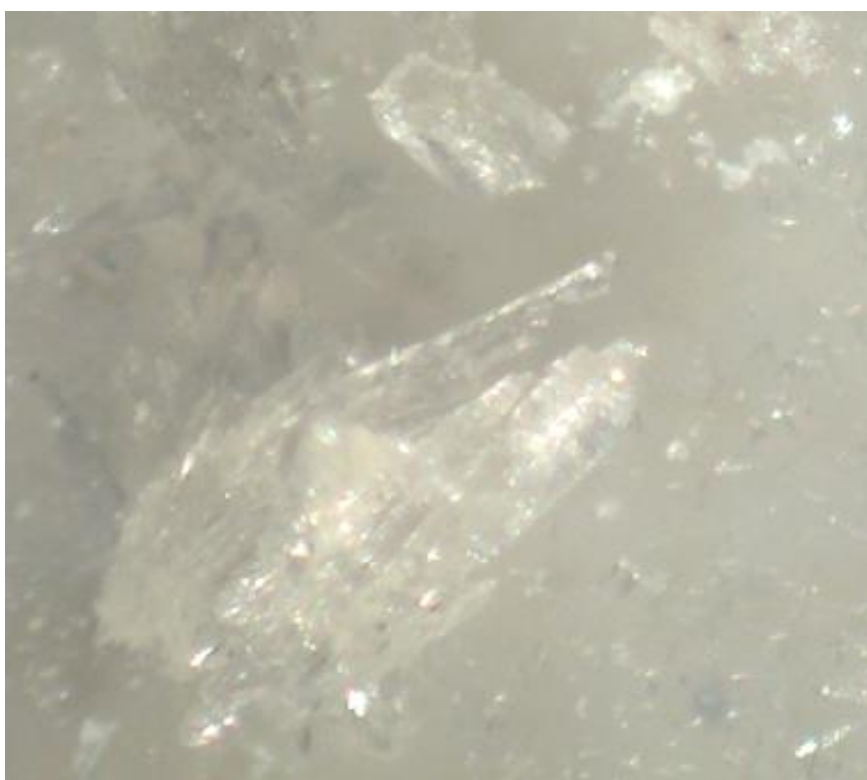
1. S. Schneegans, *Crystallography matters*, Organizacija Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu (UNESCO), Pariz, 2013.
2. R. Podhorsky, Ž. Viličić, H. Požar, D. Štefanović et al., *Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, str. 370-380, 1963.
3. K. Ivić, *Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita*, Završni rad, Zagreb, 2016.
4. I. Marić, *Rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura*, Završni rad, Osijek, 2015.
5. I. Lisjak, *Određivanje kristalne strukture*, Završni rad, Zagreb, 2020.
6. S. Modrić, *Rendgenska difrakcija u polikristalu*, Diplomski rad, Zagreb, 2016.
7. D. Šimičić, *Istraživanje materijala pomoću raspršenja x-zraka*, Završni rad, Split, 2015.
8. L. Bossetti et J. Tiefenthaler, *Crystallization*, Process Engineering Laboratory II, Zurich, 2018.
9. G. Yang et S. J. Park, *Deformation of Single Crystals, Polycrystalline Materials, and Thin Films: A Review*, *Materials*, **12** (2019) 1-18.
10. I. Benedetti et F. Barbe, *Modelling Polycrystalline Materials: An Overview of Three-Dimensional Grain-Scale Mechanical Models*, Imperial College Press, *Journal of Multiscale Modelling*, **5** (2013) 1-52.
11. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/atomic-scale-structure/index.php> (13.8.2021.)
12. I. Kokanović, *Amorfni materijali*, Skripta, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.
13. I. Milisavljevic et. Y. Wu, *Current status of solid-state single crystal growth*, *BMC Materials*, **2** (2020) 1-26.
14. A. R. Prajapati et S. R. Rajpurohit, *FORMATION AND APPLICATIONS OF SINGLE CRYSTAL MATERIAL*, *Indian J. Sci. Res.* **17** (2017) 53-59.

15. G. Coquerel, *Crystallization of molecular systems from solution: phase diagrams, supersaturation and other basic concepts*, Chem. Soc. Rev., **43** (2014) 2286-2300.
16. O. Chetina, *How to Grow Single Crystals for X-ray Analysis by Solution Crystallisation*, Durham University, United Kingdom.
17. B. C. Manor et P. J. Carroll, *Crystal Growing Tips and Methods; X-Ray Crystallography Facility*, Department of Chemistry, University of Pennsylvania
18. S. Millar, *Tips and Tricks for the Lab: Growing Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
19. <https://www.britannica.com/science/crystal/Growth-from-the-melt> (14.8.2021.)
20. J. Friedrich, *Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth*, Elsevier, Fraunhofer Institute IISB, Erlangen, Germany, 2016.
21. F. Yu et al., *Rare-Earth Calcium Oxyborate Piezoelectric Crystals $ReCa_4O(BO_3)_3$: Growth and Piezoelectric Characterizations*, Crystals, **4(3)** (2014) 241-261.
22. N. Ye, J.-Y. Wang, R. I. Boughton et M.-C. Hong, *Functional Crystals*, Modern Inorganic Synthetic Chemistry, Elsevier, **20** (2017) 575-611.
23. M. Hafok et R. Pippan, *Comparison of Single Crystalline and Polycrystalline Behavior Under High Pressure Torsion*, Trans Tech Publications, Materials Science Forum, **550** (2007) 277-282.
24. A. Bhatia et al., *Polymorphism and its Implications in Pharmaceutical Product Development*, Dosage from Design Parameters, Elsevier Inc, **2** (2018) 31-65.
25. C. Campana, *Single Crystal Diffraction*, Bruker AXS Inc, **1** (2014) 1-9.

7. DODATAK

7. 1. Pripravljani kristali spojeva nastali metodama iz otopine

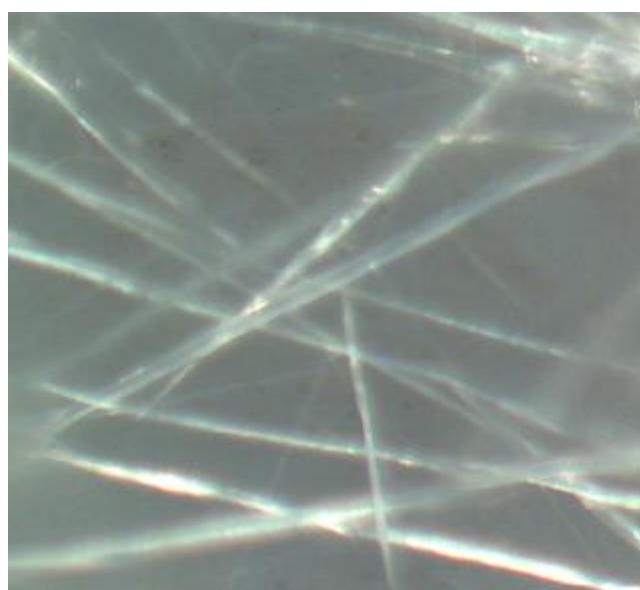
Na slikama od 29. do 2. prikazani su kristali spojeva Do3OH, Do4OH, Do5OH, Do6OH i Dp5OH koji su pripremljeni metodama polaganog hlađenja, evaporacije, difuzije otapala i difuzije para. Tehnikama nisu nastali jedinični kristali nego sraslaci, te nisu bili dostatni za difrakcijska ispitivanja zbog neodgovarajuće veličine, oblika i transparentnosti.



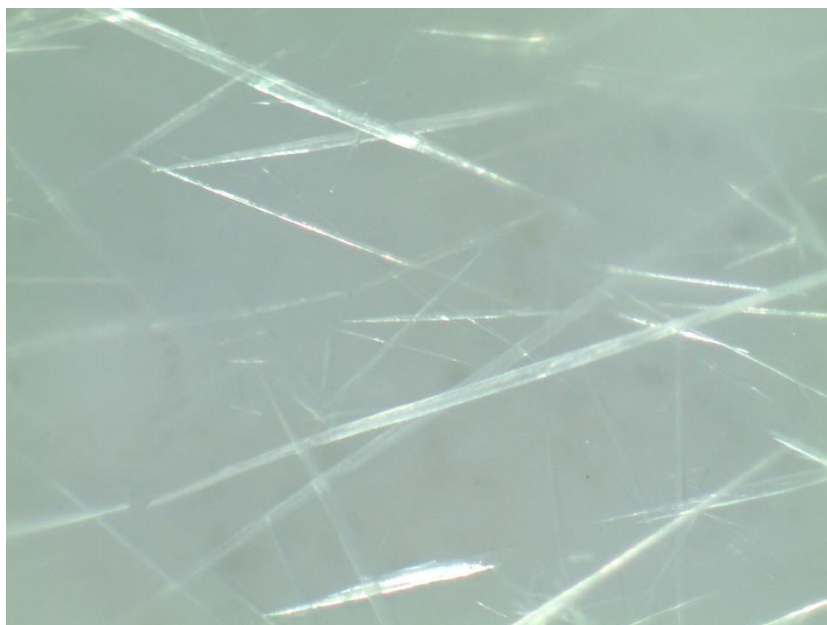
Slika 29. Sraslac spoja Do3OH pripremljen metodom polaganog hlađenja uz otapalo benzen



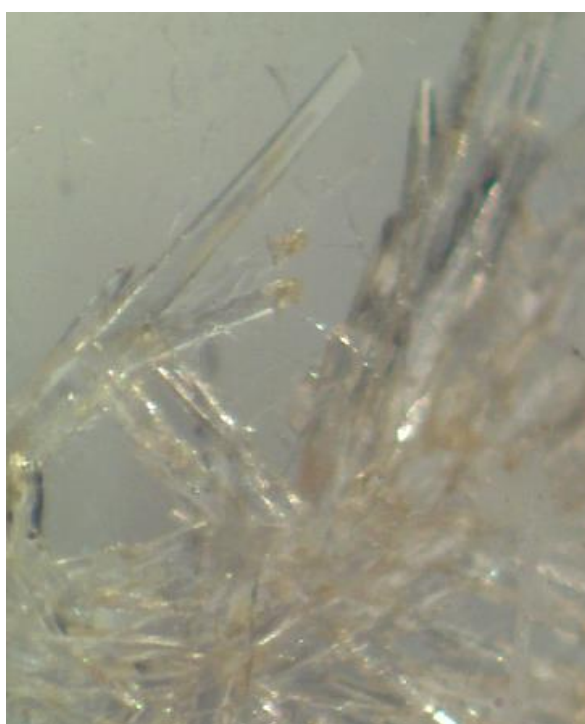
Slika 30. Igličasti kristali spoja Do3OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo EMK



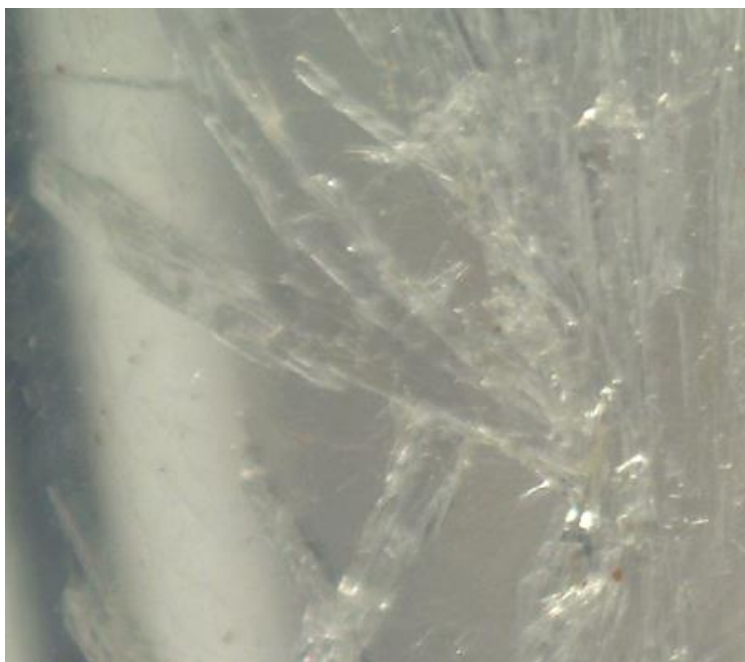
Slika 31. Igličasti kristali spoja Do3OH pripravljeni metodom difuzije otapala DMSO/H₂O



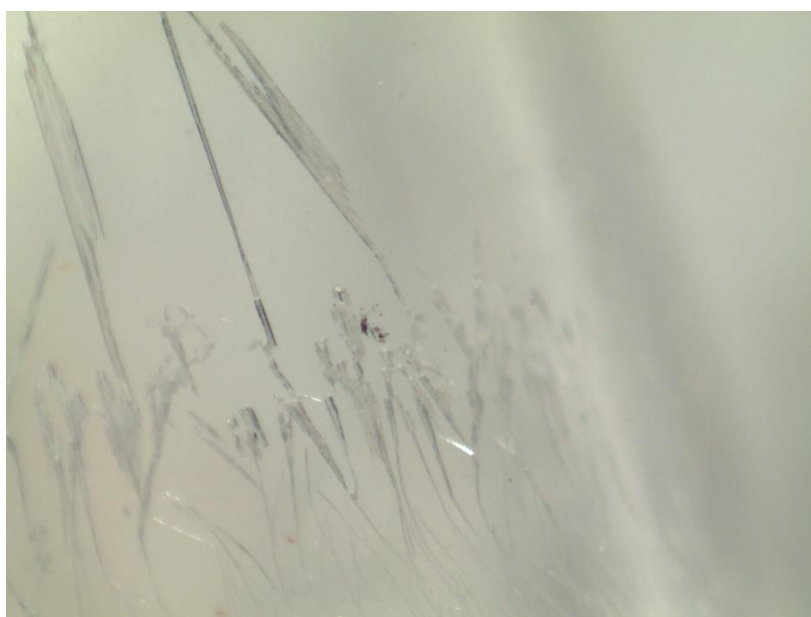
Slika 32. Igličasti kristali spoja Do3OH pripravljeni metodom difuzije otapala DMF/H₂O



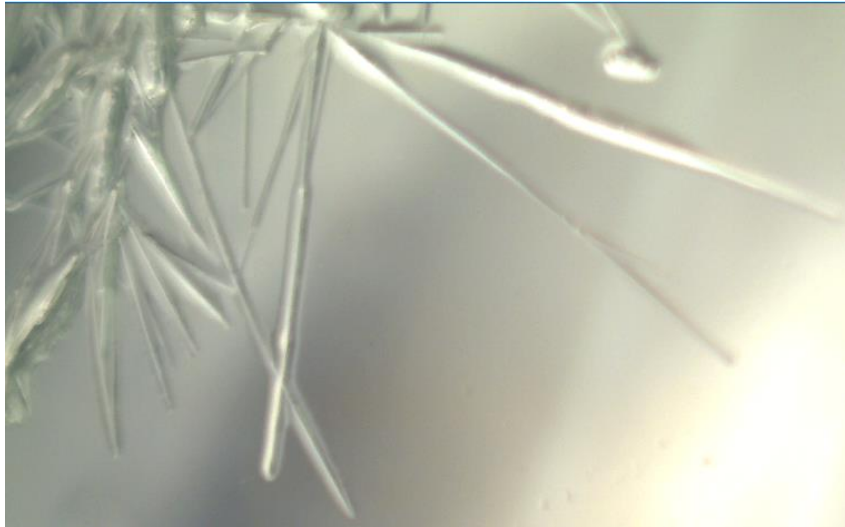
Slika 33. Sraslac spoja Do3OH pripravljen metodom evaporacije uz otapalo DCM



Slika 34. Sraslac spoja Do3OH pripravljen metodom evaporacije uz otapalo CLF



Slika 35. Igličasto/pločasti kristali spoja Do3OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo metanol



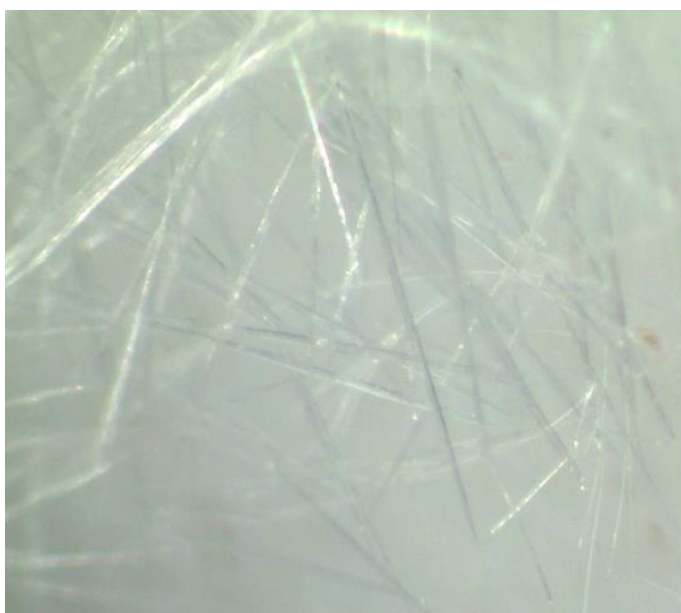
Slika 36. Igličasti sraslaci spoja Do4OH pripremljeni metodom polaganog hlađenja uz otapalo benzen



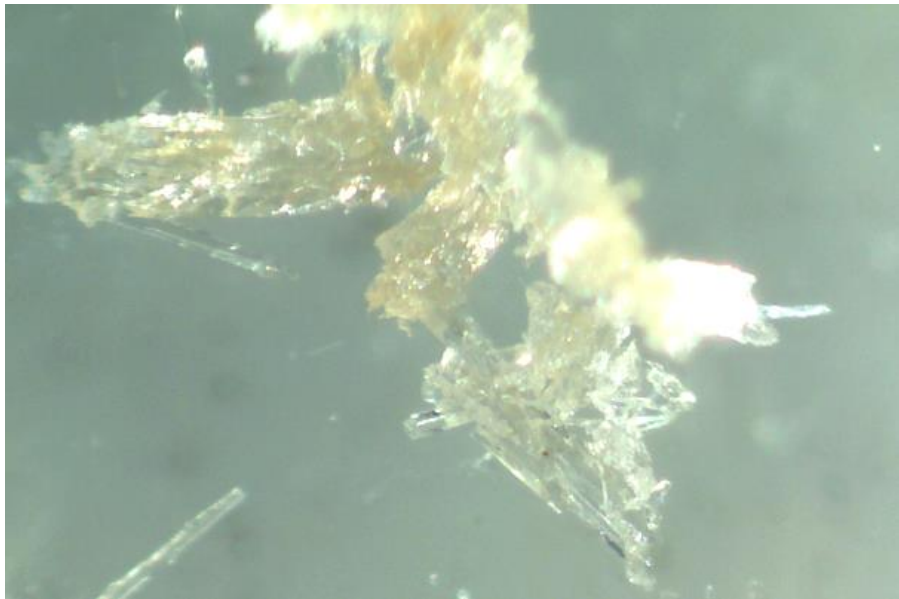
Slika 37. Igličasti kristali spoja Do4OH pripremljeni metodom difuzije para u sustavu CLF/nHAN



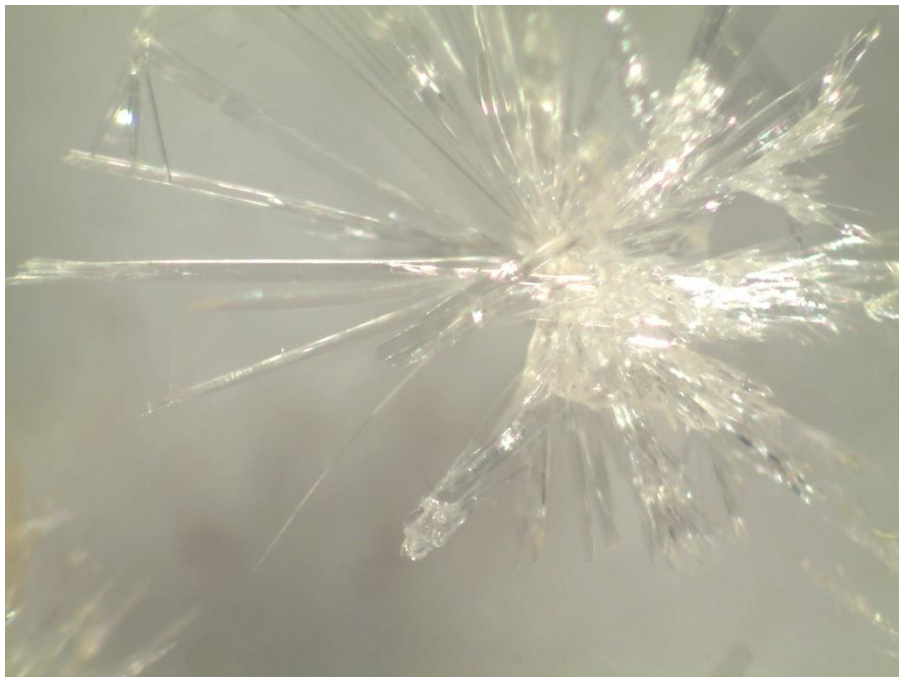
Slika 38. Igličasti sraslaci spoja Do4OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo kloroform



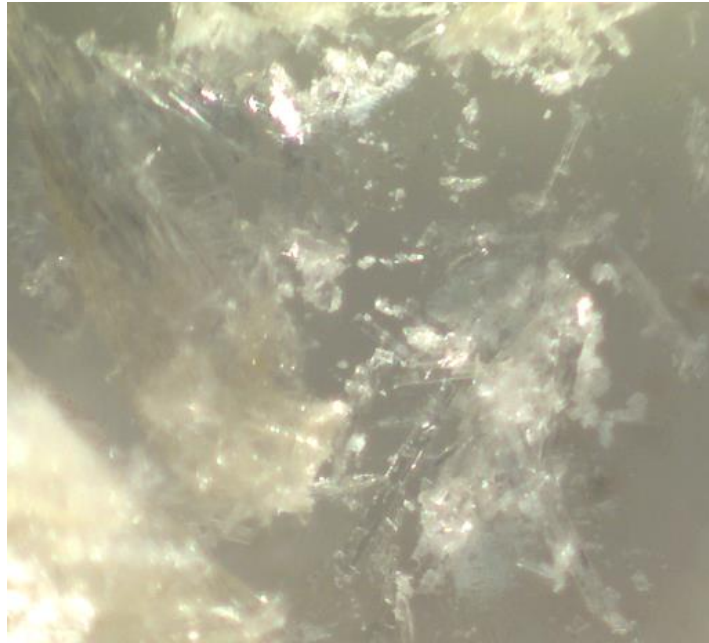
Slika 39. Igličasti kristali spoja Do4OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo cikloheksan



Slika 40. Sraslac spoja Do4OH pripravljen metodom evaporacije uz otapalo EMK



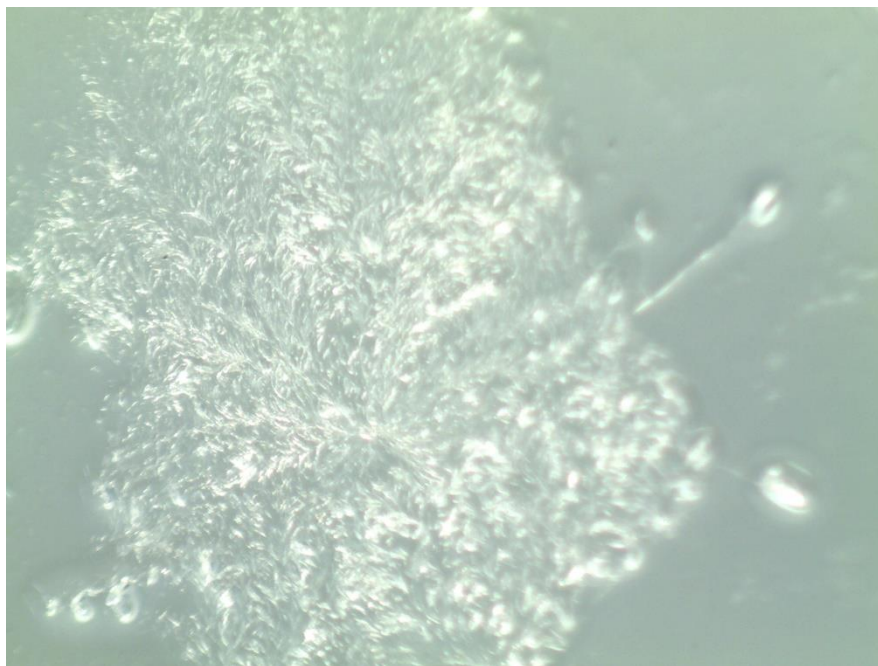
Slika 41. Igličasti sraslac spoja Do5OH pripravljen metodom difuzije para u sustavu DCM/n-HAN



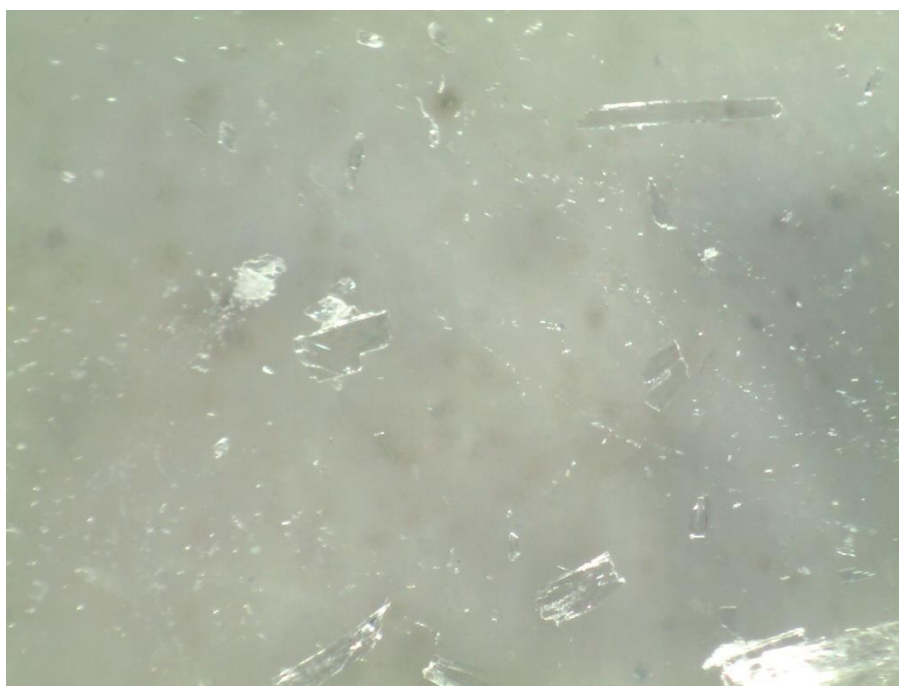
Slika 42. Sraslaci spoja Do5OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo kloroform



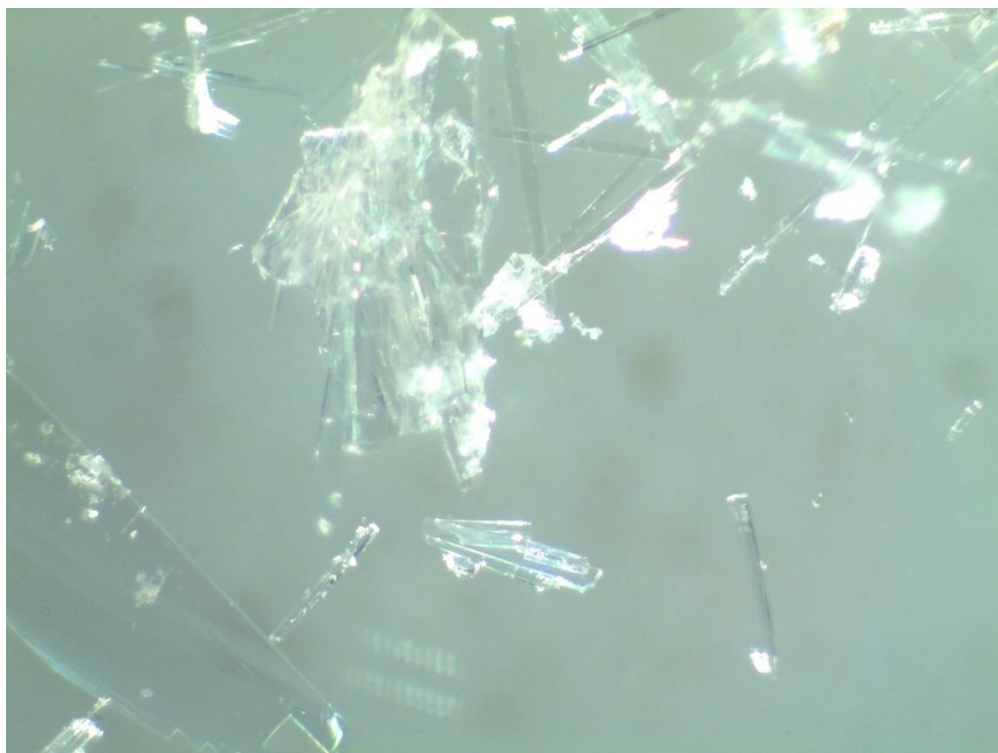
Slika 43. Igličasti kristali spoja Do5OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo CAN



Slika 44. Sraslac pahuljastog oblika spoja Dp5OH
pripravljen metodom polaganog hlađenja uz otapalo ACN



Slika 45. Pločasti kristali spoja Dp5OH pripravljeni
metodom evaporacije uz otapalo etanol



Slika 46. Igličasti sraslaci spoja Dp5OH pripravljeni metodom evaporacije uz otapalo etanol

8. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODATCI:

IME I PREZIME: Stjepan Šarić

ADRESA: Ivana Gorana Kovačića 4, 31400 Đakovo

E-MAIL: saric123@gmail.com

DATUM ROĐENJA: 18. 05. 1997.

OBRAZOVANJE:

VRIJEME (OD-DO): 2012. – 2016. Jezična gimnazija

NAZIV INSTITUCIJE: Gimnazija A. G. Matoša u Đakovu, Republika Hrvatska

VRIJEME (OD-DO): 2016. – 2019. Preddiplomski studij kemije

NAZIV INSTITUCIJE: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Završni rad: Sinteza i karakterizacija Schiffovih baza s aminopiridinima

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

VRIJEME (OD-DO): 2019. – 2021. Diplomski studij kemije, istraživački smjer

NAZIV INSTITUCIJE: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

OSOBNNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE:

STRANI JEZICI:

Engleski jezik (aktivno korištenje)

Njemački jezik (aktivno korištenje) – završen tečaj njemačkog jezika (B2) u centru za edukaciju i usluge prevodenja **Lingua** u Osijeku

Položen ispit **B kategorije** motornih vozila

TEHNIČKE VJEŠTINE:

Windows operativni sustavi

Microsoft Office (Word, Powerpoint, Excel)

ChemDraw, ChemSketch, Olex2, WinGX, Mercury, Viewer Lite, Photoshop™

SUDJELOVANJA:

STUDENTSKI ZBOR

Član Studentskog zbora Odjela za kemiju od 2019. godine (zamjenik člana Stegovnog suda za studente Odjela za kemiju)

Zamjenik predsjednika Studentskog zbora Odjela za kemiju i predstavnik studenata u Vijeću Odjela za kemiju od 2020. godine

„FESTIVAL ZNANOSTI 2021.“ 10. – 15. svibnja 2021., Osijek

Sudjelovanje na Festivalu znanosti sa online posterom: „*Glazba iz kemijske formule proteina*“

23. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2019.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

24. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 1. virtualna smotra, 2020.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

„MasKEMbal“ 2020.

Sudjelovanje i doprinos u promociji Odjela za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

„Advent kreativnosti“ 2019.

Sudjelovanje i doprinos u promociji Odjela za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

REKTOROVA NAGRADA

Dobitnik Rektorove nagrade za akademsku godinu 2019./2020. za izvrstan seminarski rad iz predmeta Kemija čvrstog stanja, pod naslovom „*Metode priprave tankih filmova*“