

Teorijsko određivanje energije kristalne rešetke u n - alkilen aromatskim dialdehidima

Berdin, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:883440>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku- Odjel za kemiju
Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Dora Berdin

**Teorijsko određivanje energije kristalne
rešetke u n -alkilen aromatskim
dialdehidima**

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2024.

Naziv sveučilišta : Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Naziv studija : Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Znanstveno područje : Prirodne znanosti

Znanstveno polje : Kemija

Znanstvena grana : Anorganska kemija

Teorijsko određivanje energije kristalne rešetke u *n*- alkilen aromatskim dialdehidima

Dora Berdin

Rad je izrađen na : Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Mentor : izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak : Čvrste tvari koje se sastoje od atoma, iona ili molekula koje su posložene u visoko uređenu mikroskopsku strukturu prilikom čega tvore kristalnu rešetku koja se periodično prostire u svim smjerovima u prostoru, nazivaju se kristalne krutine ili kristali. Rendgenska difrakcija je analitička tehnika koja nam daje informacije o kristalnoj strukturi, njezinom kemijskom sastavu i fizičkim karakteristikama kristala. Za izračun energije kristalne rešetke primjenjuje se Born-Haberov kružni proces. Ova metoda temelji se Hessovom zakonu koji govori da prilikom prijelaza nekog kemijskog sustava iz jednog stanja u drugo ukupna oslobođena energija ne ovisi o putu reakcije. Ukupna energija kristalne rešetke uključuje entalpije svih procesa koji se odvijaju prilikom formiranja kristala iz elemenata, a to su: energija ionizacije, elektronski afinitet, energija disocijacije i energija sublimacije. U prvom dijelu ovog rada opisani su kristalni sustavi te njihova raspodjela prema Bravisu te kako se kristalnom difrakcijom određuje struktura kristala. Objasnjeno je i kako teorijski odrediti energiju kristalne rešetke te kako je ona povezana sa Born- Landeovom jednadžbom, jednadžbom Kapustinskog, Madelungovom konstantom i Born Haberovim ciklusom. U drugom dijelu ovog rada prikazan je način određivanja kristalne rešetke pomoću programa Crystal Explorer. U navedenom programu računata je energija kristalne rešetke za nekoliko spojeva iz skupine aromatskih dialdehida.

Ključne riječi: *kristalna rešetka, aromatski dialdehidi, rendgenska difrakcija, Born Haberov ciklus, Crystal Explorer.*

Jezik izvornika : hrvatski jezik

Završni rad obuhvaća : 38 stranica, 39 slika, 5 tablica, 29 literaturnih navoda

Rad prihvaćen : 4. srpnja 2024. godine

Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:

1. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović- Kosanović, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek
Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

FUNDAMENTAL DOCUMENTATION CARD

Final thesis

University Name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek- Department of Chemistry**

Name of study programme: **University Undergraduate study programme in Chemistry**

Scientific area : Natural sciences

Scientific field : Chemistry

Scientific branch: Inorganic chemistry

Theoretical determination of lattice energy in aromatic dialdehydes *n*-alkylene aromatic dialdehydes

Dora Berdin

Thesis completed at : Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor : Assoc. Prof. Ph.D. Tomislav Balić

Abstract: Solid substances consisting of atoms, ions, or molecules that are arranged in a highly ordered microscopic structure, forming a crystal lattice that periodically extends in all directions in space, are called crystalline solids or crystals. X-ray diffraction is an analytical technique that gives information about the crystal structure, its chemical composition, and physical characteristics of the crystal. Born- Haber circular process is used to calculate the crystal lattice energy. This method is based on Hess's law, which states that during the transition of a chemical system from one state to another, the total released energy does not depend on the reaction path. The total energy of the crystal lattice includes the enthalpies of all processes that take place during the formation of crystals from elements, namely: ionization energy, electron affinity, dissociation energy, and sublimation energy. In the first part of this work, crystal systems and their distribution according to Bravais are described, and how crystal structure is determined by diffraction. It also explains how to theoretically determine the energy of the crystal lattice and how it is related to the Born- Lande equation, the Kapustinski equation, the Madelung constant, and the Born- Haber cycle. In the second part of this work, determination of the crystal lattice energy using Crystal Explorer program is presented. In the aforementioned program, the energy of the crystal lattice was calculated for several dialdehyde compounds.

Keywords: *crystal lattice, aromatic dialdehydes, X- ray diffraction, Born Haber cycle, Crystal Explorer.*

Original in : Croatian

Thesis includes : 38 pages, 39 figures, 5 tables, 29 references

Thesis accepted : 04.07. 2024.

Reviewers:

1. Martina Medvidović- Kosanović, PhD., associate prof., chair
2. Tomislav Balić, PhD., associate prof., supervisor and member
3. Martina Šrajer Gajdošik, PhD., associate prof., member
4. Olivera Galović, PhD., assistant prof., alternate member

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

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Literaturni pregled	2
2.1.1. Kristalni sustavi	2
2.1.2. Bravisove rešetke	2
2.1.3. Određivanje kristalne građe rentgenskom difrakcijom.....	4
2.1.4. Slabe kemijske interakcije	5
2.1.5. Vodikove veze	6
2.1.6. Aromatske interakcije	7
2.1.7. Energija kristalne rešetke	7
2.1.8. Born Haberov ciklus	8
2.1.9. Madelungova konstanta i Born- Landeova jednadžba.....	10
2.1.10. Jednadžba Kapustinskog.....	11
2.1.11. Određivanje energije kristalne rešetke pomoću računalnog programa Crystal Explorer.....	11
2.1.12. Aromatski aldehidi.....	12
2.1.13. Dialdehidi.....	12
3. Eksperimentalni dio.....	12
4. Rezultati.....	17
4.1. Opis molekulske građe spojeva	17
4.2. Rezultati određivanja energije kristalne rešetke	22
5. Rasprava	28
6. Zaključak.....	35
7. Literatura	36

1. Uvod

Kristali su tvari koje se nalaze u čvrstom agregacijskom stanju. Sastoje se od atoma, iona ili molekula koje su posložene u visoko uređenu mikroskopsku strukturu prilikom čega tvore kristalnu rešetku koja se periodično prostire u svim smjerovima u prostoru. Posljedica simetrije nastale zbog pravilnog rasporeda unutar kristala jesu brojna fizikalna svojstva. Francuski kristalograf A. Bravais zapazio je da se u prostoru mogu odrediti četrnaest različitih prostornih rešetki koje je grupirao u 7 kristalografskih sustava. Za izračun energije kristalne rešetke primjenjuju se Born-Haberovi kružni procesi. Ukupna energija kristalne rešetke uključuje entalpije svih procesa koji se odvijaju prilikom formiranja kristala iz elemenata, a to su: energija ionizacije, elektronski afinitet, energija disocijacije i energija sublimacije.

Analitičkom tehnikom, rendgenskom difrakcijom, proučava se kristalna struktura te se dobiju potrebne informacije o njezinom kemijskom sastavu i fizičkim karakteristikama kristala. Rentgenskom difrakcijom moguće je odrediti molekulsku strukturu nekog nepoznatog spoja, način povezivanja molekula u kristalu (međumolekulske interakcije), što omogućava teorijsko određivanje energije kristalne rešetke. Međumolekulske interakcije su privlačne interakcije koje povezuju molekule te upravo priroda molekula određuje način povezivanja molekula u kristalu. Međumolekulske sile vrlo su važne pri slaganju molekula u kristalu pa se i vrlo lako može povezati njihov energijski doprinos kristalnoj strukturi s fizikalnim svojstvima poput topljivosti, tlaka para, tališta, vrelišta, hlapljivosti, viskoznosti. Podvrsta međumolekulskih interakcija koje imaju značajan utjecaj na energiju kristalne rešetke u organskim molekulama su aromatske interakcije. Aromatske su interakcije česte između aromatskih prstenova organskih molekula. Nazivaju se π -interakcijama u skladu s π -vezama u aromatskim sustavima. Različitim kemijskim modifikacijama na π -interakcije moguće je uvesti nove interakcije ili djelovati na postojeće što na posljetku može rezultirati produktom sa korisnim kemijskim i fizičkim svojstvima. U ovom završnom radu određene su međumolekulske interakcije te su izračunate vrijednosti kristalne rešetke za nekoliko spojeva iz skupine aromatskih dialdehida. Izračunate vrijednosti su uspoređene sa fizikalnim svojstvima spojeva (talište) te kristalnom građom spojeva.

2. Literaturni pregled

2.1.1. Kristalni sustavi

Čvrste tvari koje se sastoje od atoma, iona ili molekula koje su posložene u visoko uređenu mikroskopsku strukturu prilikom čega tvore kristalnu rešetku koja se periodično prostire u svim smjerovima u prostoru, nazivaju se kristalne krutine ili kristali. Posljedica simetrije nastale zbog pravilnog rasporeda unutar kristala jesu brojna fizikalna svojstva. Razlikuju se idealni i neidealni kristali ovisno o rasporedu jediničnih ćelija i prisutnosti nečistoća [1].

Jedinična ćelija je najmanja i elementarna jedinica kristala koja se periodički ponavlja. Prostire se u tri dimenzije, a udaljenost je jednaka dimenziji jedinične ćelije tvoreći tako prostornu rešetku. Prostorna rešetka definirana je stranicama a , b i c te kutovima među njima α , β i γ . Osnovne jedinice kristala u kojim se nalazi jedan atoma ili njih više miruju u svojim ravnotežnim položajima.

2.1.2. Bravisove rešetke

Francuski kristalograf i fizičar Auguste Bravis zapazio je da se u prostoru mogu odrediti samo četrnaest različitih prostornih rešetki koje je Bravis grupirao u 7 kristalografskih sustava (Slika 1), a određuju ih parametri rešetke prikazane u Tablici 1. [2]. Bravaisova rešetka je beskonačan sustav točaka čija se orijentacija i raspored ponavljaju neovisno o kutu gledanja. Da bi se mogao odrediti tip kristalne rešetke u koju će tvar kristalizirati, potrebno je odrediti minimalan Gibbsov potencijal pri određenom tlaku i temperaturi (1) [3].

$$G = U + p\Delta V - T\Delta S \quad (1)$$

Gdje su:

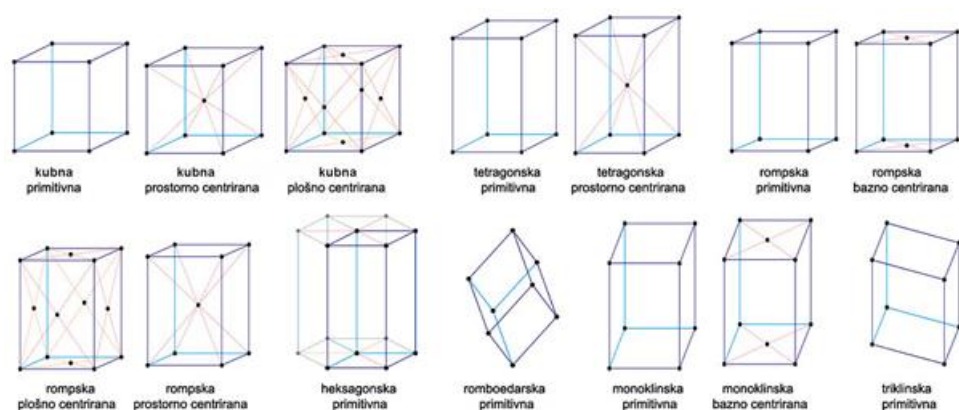
U - unutrašnja energija sustava

S - entropija sustava

G – Gibbsova energija

T – temperature u K

p - tlak



Slika 1. Kristalografski sustavi prema Bravisovoj podjeli [4].

Tablica 1. Sedam kristalografskih sustava, parametri kristalnih sustava i vrste Bravisovih rešetki u pojedinom kristalnom sustavu.

KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubični	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I
Rompski	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	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

Glavna razlika između Bravisovih rešetki je raspored čvorova u paralelepipedu. Sa oznakom P označava se jednostavna rešetka koja čvorove sadrži samo u vrhovima paralelepipeda. Kada se govori o složenijim rešetkama, čvorovi su smješteni i u neke druge točke. Potrebno je i uvidjeti jesu li te točke središta svih ploha, središta gornje i donje baze ili središte paralelepipeda. Kada

se to utvrdi tada se razlikuju plošno centrirana rešetka oznake F, bazno centrirana rešetka oznake C ili prostorno centrirana rešetka oznake I rešetki.

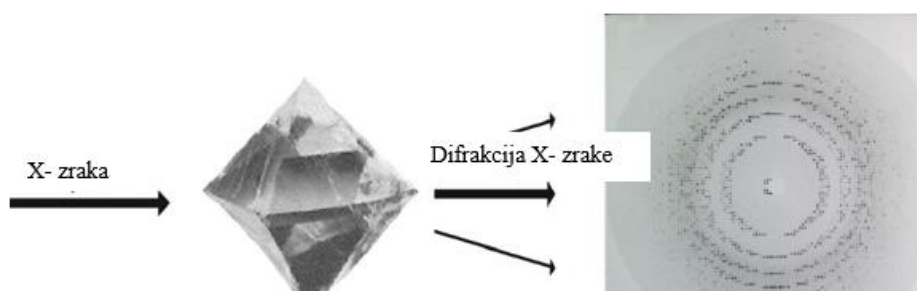
Broj čvorova u jediničnoj ćeliji Bravisove rešetke, koji ovisi samo o strukturi kristala, uobičajeno se označava slovom „Z“. Osim broja čvorova o strukturi ovisi i koordinacijski broj koji je broj najbližih susjeda, a jednako su udaljeni od određenog elementa u kristalnoj rešetki. Posljedica koordinacijskog broja jest gustoća slaganja atoma jer što je veći koordinacijski broj, kristalna je rešetka gušće složena. Također gustoća slaganja je veća, ako je udaljenost između prvih susjeda manja [5].

2.1.3. Određivanje kristalne građe rentgenskom difrakcijom

Tijekom 20. stoljeća razvili su se mnogi kristalografski alati pomoću kojih je omogućeno otkrivanje struktura materija koje grade kristalne sustave, odnosno omogućeno je određivanje položaja materija te karakteristike veza kojima su međusobno povezani.

Rendgenska difrakcija (X-ray diffraction – XRD) je analitička tehnika koja nam daje informacije o kristalnoj strukturi, njezinom kemijskom sastavu i fizičkim karakteristikama kristala. Kada je materijal podvrgnut rendgenskoj difrakciji, on ostaje nepromijenjen. Rentgenske su zrake elektromagnetsko zračenje kratke valne duljine od 10^{-13} do 10^{-9} m [6].

Analiza kristala pomoću XRD tehnike započinje ulaskom koherentnog rentgenskog zračenja u kristal pri čemu dolazi do njegovog raspršenja na elektronima u materijalu. Raspršene zrake međusobno interferiraju, zbog velikog broja prisutnih elektrona. Samo ako je ta interferencija konstruktivna, na filmu će se pojaviti svijetla točka zbog međusobnog pojačanja zraka (Slika 2.). Ako je interferencija destruktivna, dolazi do pogašenja. Kristal upravo zbog svoje građe, dakle zbog pravilno raspoređenih atoma, iona ili molekula, se ponaša kao difrakcijska rešetka za rentgenske zrake. Raspršenje je uveliko jače nego li u odnosu na samo jednu molekulu.



Slika 2. Analiza kristala pomoću XRD tehnike [7].

Kao rezultat nakon provedene rentgenske difrakcije jest poznata struktura kristala odnosno trebaju biti poznati parametri jedinične ćelije, prostorna grupa, koordinate svakog atoma u asimetričnoj jedinici. Iz koordinata atoma mogu se izračunati torzijski kutovi, vezni kutovi, duljine veza, a iz navedenih podataka može se tada reći nešto više o međumolekulskim i unutarmolekulskim interakcijama.

Najčešće kristalografske metode koje se upotrebljavaju danas jest upravo spomenuti XRD, tj. u većini slučajeva rabe se rendgenske zrake, ali se koristi i elektronska difrakcija ili neutronska difrakcija. Neutronska difrakcija koristi se za razlikovanje atoma bliskih brojeva i izotopa, a difrakcija elektrona rabi se pri analizi manjih kristala [8].

Njemački fizičar Max von Laue početkom 20. stoljeća zaključio je da bi propuštanjem rendgenskih zraka kroz rešetku kristalne strukture trebao uočiti difrakcijsku sliku. Snimivši difrakcijsku sliku propuštanjem rendgenskih zraka kroz kristal bakrovog(II) sulfata, Lauenovu hipotezu potvrdili su njegovi asistenti P. Knipping i W. Friedrich. Ovim otkrićem otvorila se daljnja mogućnost proučavanja unutrašnje kristalne strukture [9].

2.1.4. Slabe kemijske interakcije

Zbog spoznaje o postojanju tvari u prirodi u više agregacijskih stanja, utvrđeno je da u kondenziranim fazama moraju postojati dovoljno jake sile među molekulama koje su odgovorne za koheziju, a njih se naziva međumolekulskim interakcijama. To su privlačne interakcije koje povezuju molekule te upravo priroda molekula i određuje međumolekulske sile koje usmjeravaju nastajanje interakcija [10].

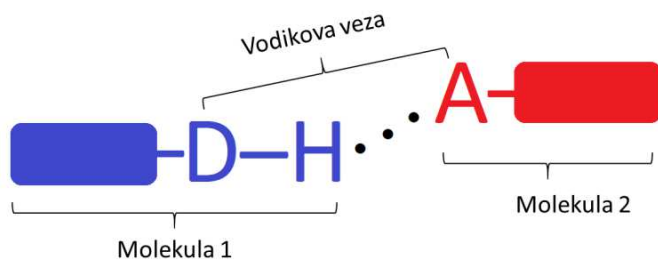
Međumolekulske sile vrlo su važne pri slaganju molekula u kristalu pa se i vrlo lako može povezati njihov energetski doprinos kristalnoj strukturi s fizikalnim svojstvima topljivosti, tlaka para, tališta, vrelišta, hlapljivosti, viskoznosti. Na slici 3. navedena je energetska podjela međumolekulskih interakcija [11].

Vrsta interakcije	Opis interakcije	E / kJ mol ⁻¹
ion–dipol	ionski naboj–dipolni naboj	40–600
vodikova veza	polarna veza s vodikom–dipolni naboj	5–200
halogenska veza	polarna veza s halogenom–dipolni naboj	5–150
dipol–dipol	dipolni naboji	5–25
ion–inducirani dipol	ionski naboj–polarizabilni elektronski oblak	3–15
dipol–inducirani dipol	dipolni naboj–polarizabilni elektronski oblak	2–10
Londonove (disperzne) sile	polarizabilni elektronski oblaci	0,05–40

Slika 3. Raspodjela i karakteristike međumolekulskih interakcija.

2.1.5. Vodikove veze

Vodikova veza (Slika 4) definira se kao nekovalentna interakcija između atoma vodika iz molekule ili molekuskog fragmenta **D-H**, u kojem je **D** elektronegativniji (fluor, kisik, dušik) nego atom vodika, i atoma ili grupe atoma **A** koji se nalaze u istoj ili različitoj molekuli. **A** predstavlja atom akceptor vodikove veze, odnosno drugi elektronegativni atom s kojim se vodikova veza uspostavlja koji posjeduje nepodijeljeni elektronski par ili polarizabilne π -elektrone. Vodikove veze mogu biti međumolekulske (između dvije molekule) i unutarmolekulske (unutar jedne molekule) [12].



Slika 4. Shema vodikove veze, donor (**D**) i akceptor (**A**)

Jakost vodikove veze može se opisati i energijom ili entalpijom disocijacije vodikove veze ΔH_{dis} . Još jedan način izražavanja jačine vodikove veze je putem geometrijskih parametara poput udaljenosti između donora i akceptora, odnosno sume udaljenosti između donora i akceptora. Vodikova veza bit će jača kada su akceptor i donor elektronegativniji, odnosno veći afinitet prema elektronu u pravilu znači jaču vodikovu vezu.

Prema Jeffreyjevoj klasifikaciji mogu se podijeliti u tri skupine, na slabe, umjerene i jake. Slabe vodikove veze posjeduju energije $1 - 4 \text{ kcal mol}^{-1}$, umjerene $4 - 15 \text{ kcal mol}^{-1}$, a jake $15 -$

45 kcal mol⁻¹. Jake i vrlo jake vodikove veze su kratke, linearne i kovalentnog karaktera, te se opisuju kao 3c-4e veze. Slabe vodikove veze su duže i asimetrične u kojima se proton ne nalazi u sredini veze i uglavnom su elektrostatske prirode. Vodikove se veze, s obzirom na vrijednost kuta vodikove veze, dijele na linearne i nelinearne. Podjela vodikovih veza moguća je i s obzirom na položaj protona na simetrične i asimetrične. Vodikova veza i pojava prijenosa protona mogu se proučavati samo rentgenskom i neutronskom difrakcijom [13].

2.1.6. Aromatske interakcije

Aromatske su interakcije česte između aromatskih prstenova organskih molekula. Nisu lokalizirane i uključuju cijeli sustav atoma i elektronskog oblaka oko njih. Nazivaju se π -interakcijama u skladu s π -vezama u aromatskim sustavima. Različitim kemijskim modifikacijama aromatskih sustava, moguće je uvesti nove interakcije ili djelovati na postojeće što na posljetku može rezultirati produktom sa korisnim kemijskim i fizičkim svojstvima.

Specifična elektronska struktura aromatskih spojeva zaslužna je za stvaranje posebnih međumolekulskih interakcija koje se nazivaju aromatske interakcije kao što su **π - π interakcije** i **kation- π interakcije**. **π - π interakcije** javljaju se kada je jedan aromatski prsten bogat elektronima, a drugi siromašan. π - π interakcije dijelimo na tri vrste: paralelno posmaknute, licem u lice i T-oblik. **Kation- π interakcije** su elektrostatske interakcije između kationa metala, najčešće prijelaznih, i π -elektrona [14].

2.1.7. Energija kristalne rešetke

Energija kristalne rešetke je energija koja se oslobodi pri nastajanju 1 mola kristala iz pojedinačnih iona u plinovitom stanju i mjera je stabilnosti iona u kristalnom stanju. Koristi se i za objašnjavanje stabilnosti ionskih čvrstih tvari. Kristalna struktura sadrži nebrojeno puno iona koji dolaze u interakciju s ionima suprotnog naboja što dovodi do oslobađanja velike količine energije. Snažne elektrostatske interakcije uzrokuju visoka tališta i vrelišta ionskih krutina [15].

Stvaranje kemijskih veza je egzotermna reakcija, stoga dolazi do oslobađanja energije. Energija kristalne rešetke određuje se teorijski prema jednadžbi (1), zbog nemogućnosti određivanja energije kristalne rešetke eksperimentalno:

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V \quad (1)$$

gdje su: ΔU je molarna energija rešetke, ΔH molarna entalpija rešetke, ΔV promjena volumena po molu, a p je vanjski tlak.

2.1.8. Born Haberov ciklus

Za izračun energije kristalne rešetke primjenjuju se Born-Haberovi kružni procesi (Slika 5). Ova metoda temelji se Hessovom zakonu koji govori da prilikom prijelaza nekog kemijskog sustava iz jednog stanja u drugo ukupna oslobođena energija ne ovisi o putu reakcije. Ukupna energija kristalne rešetke uključuje entalpije svih procesa koji se odvijaju prilikom formiranja kristala iz elemenata, a to su: energija ionizacije, elektronski afinitet, energija disocijacije i energija sublimacije [16].

Energija ionizacije je najmanja količina energije koju je potrebno dovesti atomu da mu se oduzme jedan elektron. Najnižu energiju ionizacije imaju alkalijski metali, dakle oni najlakše otpuštaju elektrone. Vrijednost energije ionizacije u istoj periodi raste s porastom atomskog broja te opada u istoj skupini periodnog sustava elemenata s porastom atomskog broja.

Elektronski afinitet je energija koja se oslobodi kad neutralan atom prihvati elektron. Elektronski afinitet je pozitivan ako proces nije spontan, odnosno u slučaju kada se reakcija odvija uz dovođenje energije. Ako je proces spontan, energija se oslobađa, tada je elektronski afinitet negativan.

Energija disocijacije je energija potrebna za rastavljanje nekog spoja na ione.

Energija sublimacije je energija potrebna da izazove prijelaz tvari iz krutog u plinovito agregatno stanje, bez prijelaza u tekuću među-fazu.

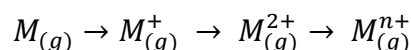
Jednadžba za energiju kristalne rešetke preko Born-Haberovog ciklusa glasi (2):

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_a H^\circ + \Delta_d H^\circ + \sum \Delta_{ie} H^\circ + \Delta_{ea} H^\circ - \Delta_{le} H^\circ \quad (2)$$

gdje su: $\Delta_a H^\circ$ – entalpija atomizacije metala

$\Delta_d H^\circ$ – entalpija disocijacije

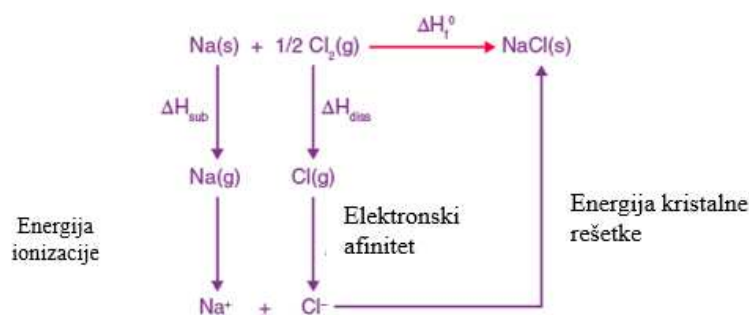
$\sum \Delta_{ie} H^\circ$ – suma entalpija stvaranja viševalentnih metalnih kationa za proces:



$\Delta_{ea}H^\circ$ – entalpija stvaranja iona

$\Delta_{ie}H^\circ$ – standardna entalpija stvaranja

$\Delta_{le}H^\circ$ – entalpija kristalne rešetke [3]

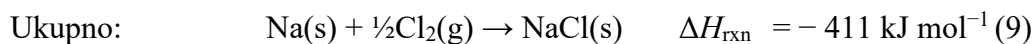
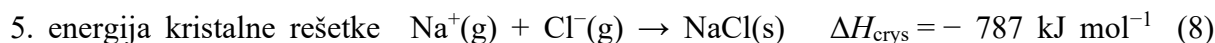
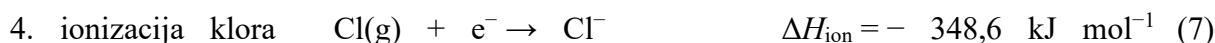
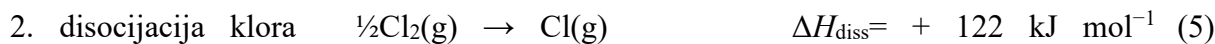
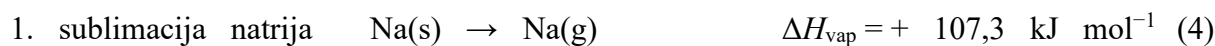


Slika 5. Born Haberov ciklus za $\text{NaCl}_{(s)}$ [17].

Primjer nastajanje kristala natrijeva klorida iz krutog natrija reakcijom s plinovitim klorom (3):



F. Haber i M. Born su našli da se reakcija može opisati u 5 stupnjeva (4), (5), (6), (7), (8). Iparavanje natrija, disocijacija klora i ionizacija natrija jesu endotermne reakcije, a ionizacija klora i nastajanje kristala jesu egzotermne reakcije, tj. ukupna reakcijska entalpija nastajanja NaCl(s) ima negativan predznak. Najviše topline oslobodi se u petom stupnju (8) [3].



2.1.9. Madelungova konstanta i Born- Landeova jednadžba

Kada se govori o krutinama, svaki ion koji je prisutan osjeća elektrostatska privlačenja od drugih iona suprotnoga naboja i elektrostatska odbijanja od svih iona istoga naboja. Dakle, kationi, koji pozitivno doprinose ukupnoj potencijalnoj energiji centralnog kationa, okružen je anionima te postoji veliki negativni doprinos zbog privlačenja suprotno nabijenih iona. Iza tih aniona opet se nalaze kationi i tako sve do površine kristala. Privlačenja i odbijanja iona su sve slabija što je veća udaljenost od centralnog iona. Navedeni doprinosi dovode do smanjenja ukupne potencijalne energije [3].

Potencijalna energija centralnog iona može se izračunati prema jednadžbi (10):

$$E_p = -A \times \frac{|z_1 z_2| N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (10)$$

gdje su z_1 i z_2 nabojni brojevi iona u kristalnoj rešetki, ϵ_0 je permitivnost vakuumu, a A je pozitivna Madelungova konstanta. N_A je Avogadrova konstanta, e je naboj elektrona, d je udaljenost iona, d je jednak zbroju radijusa aniona i radijusa kationa. U Tablici 2. navedene su Madelungove konstante nekih tipičnih kristalnih rešetki. Izraz za potencijalnu energiju nazvana Born-Mayerova jednadžbom glasi (11):

$$E_p = -\frac{|z_1 z_2| N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) A \quad (11)$$

gdje je d^* konstanta za koju se obično uzima da je jednaka 34,5 pm. Velika energija kristalne rešetke može se očekivati za ione velikih naboja i malih radijusa.

Tablica 2. Tip strukture i pripadajuća Madelungova konstanta [18].

TIP STRUKTURE	MADLUNGOVA KONSTANTA
NaCl	1,74756
CsCl	1,76267
ZnS	1,63866
CaF ₂	2,51939
Al ₂ O ₃	4,1719

2.1.10. Jednadžba Kapustinskog

Anatolij Fedorovič Kapustinskii 1956. je objavio formulu za izračunavanje energije kristalne rešetke. Ova metoda je vrlo precizna i daje dobru procjenu sa stvarnim vrijednostima. Odstupanje može biti ponekad 5% u nekim kristalnim rešetkama. Kapustinskii zamijenio je udaljenost iona i naboj elektrona izmjerenom udaljenosti između iona sa zbrojem odgovarajućih radijusa. Također, pretpostavlja se da Bornov eksponent ima srednju vrijednost 9, a Madelungova konstanta M iznosi 0,87 puta broj iona u empirijskoj formuli. Iz Born-Landéove jednadžbe (11), on je izveo novu jednadžbu za izračun energije rešetke (12) [19].

Po njemu je nazvana jednadžba Kapustinskog dana formulom:

$$U_L = K \cdot \frac{v \cdot |z^+| |z^-|}{r^+ r^-} \cdot \left(1 - \frac{d}{r^+ r^-}\right) \quad (12)$$

$$K = 1,20200 \times 10^{-4} \text{ Jmmol}^{-1}$$

$$D = 3,45 \times 10^{-11} \text{ m}$$

v - broj iona u empirijskoj formuli

$z^+ i z^-$ - brojevi elementarnog naboja na kationu i anionu

$r^+ i r^-$ - ionski polumjeri kationa i aniona u metrima

2.1.11. Određivanje energije kristalne rešetke pomoću računalnog programa Crystal Explorer

CrystalExplorer je besplatni softver dizajniran za analizu kristalne strukture s *.cif formatom datoteke. Crystal Explorer je računalni program koji se koristi za vizualizaciju i analizu kristalnih struktura. Uglavnom se koristi u polju kemije i znanostima o materijalima za proučavanje intermolekulskih interakcija unutar kristala. Glavne značajke i funkcionalnosti Crystal Explorer-a uključuju: vizualizaciju kristalnih struktura što omogućava prikazivanje kristalnih struktura u 3D prostoru, te energetske analize koje omogućavaju procjenu energije interakcije između molekula unutar kristalne rešetke [20].

2.1.12. Aromatski aldehidi

Aldehidi su organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže funkcijsku skupinu -CHO. Nastaju oksidacijom primarnih alkohola, a najjednostavniji aldehyd je formaldehyd. Aldehidi su polarniji od ugljikovodikovih analoga, dakle imaju više vrelišta. Također su privlačne dipol-dipol sile između molekula jače. Međutim vrelišta su niža nego li u odnosu na alkohole zato što se u karbonilnim spojevima ne nalaze dovoljno kiselih vodikovih atoma.

Benzenski prsten je dio strukture aromatskih aldehyda te se na njega veže karbonilna skupina. Nastaju oksidacijom aromatskih alkohola. Najjednostavniji aromatski aldehyd je benzaldehyd. Dobiva se oksidacijom toluena, CO_2 i H_2SO_4 [21].

2.1.13. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji sadrže dvije aldehydne skupine, a nastaju reakcijama intermolekularne kondenzacije ili reakcijama polimerizacije. Dialdehidi se dobivaju reakcijom aldehyda i dugolančanog alkilhalogenida, pri čemu reakcija zahtijeva specifične uvjete i katalizatore.

3. Eksperimentalni dio

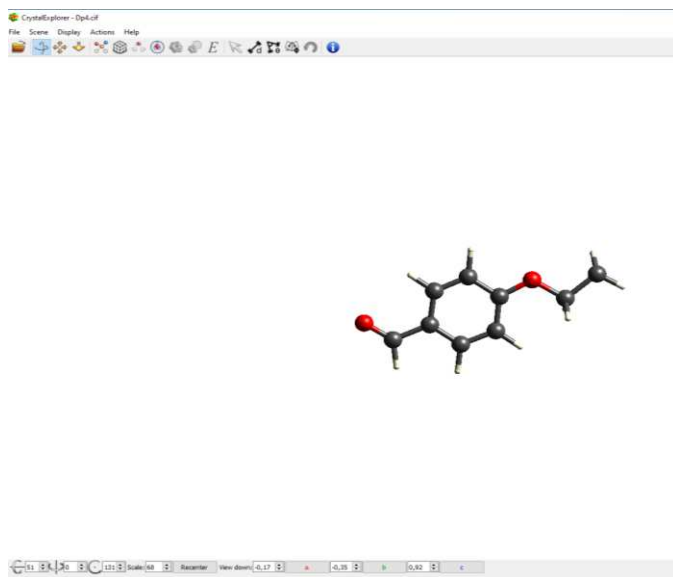
Koristeći računalni program Crystal Explorer, analizirani su odabrani spojevi vidljivi u Tablici 3. Svaki korak analize jednak je za sve spojeve. Korišteni spojevi prethodno su sintetizirani u sklopu provedbe drugih znanstveno-istraživačkih radova [22-28].

Tablica 3. Nomenklatura analiziranih kristalnih sustava.

Šifra spoja	Ime spoja
Do3	2,2'-(propildioksi)dibenzaldehid
Do4	2,2'-(butildioksi)dibenzaldehid
Do5	2,2'-(pentildioksi)dibenzaldehid
Do7	2,2'-(heptildioksi)dibenzaldehid
Dm4	3,3'-(butildioksi)dibenzaldehid
Dp3	4,4'-(propildioksi)dibenzaldehid
Dp4	4,4'-(butildioksi)dibenzaldehid
Dp5	4,4'-(pentildioksi)dibenzaldehid
Dp6	4,4'-(heksildioksi)dibenzaldehid

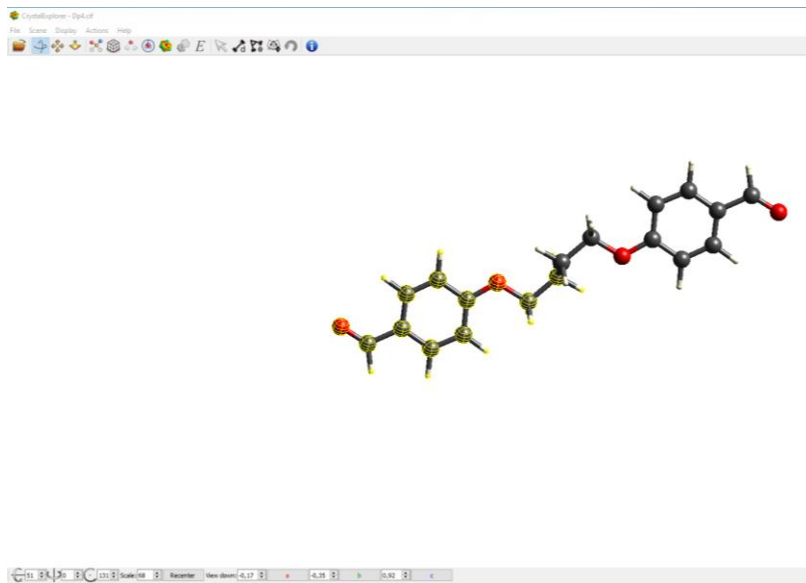
Koraci rada u programu Crystal Explorer na primjeru spoja Dp4:

1. Otvara se program Crystal Explorer, te se u program unese datoteka u .cif formatu.



Slika 6. Otvaranje programa.

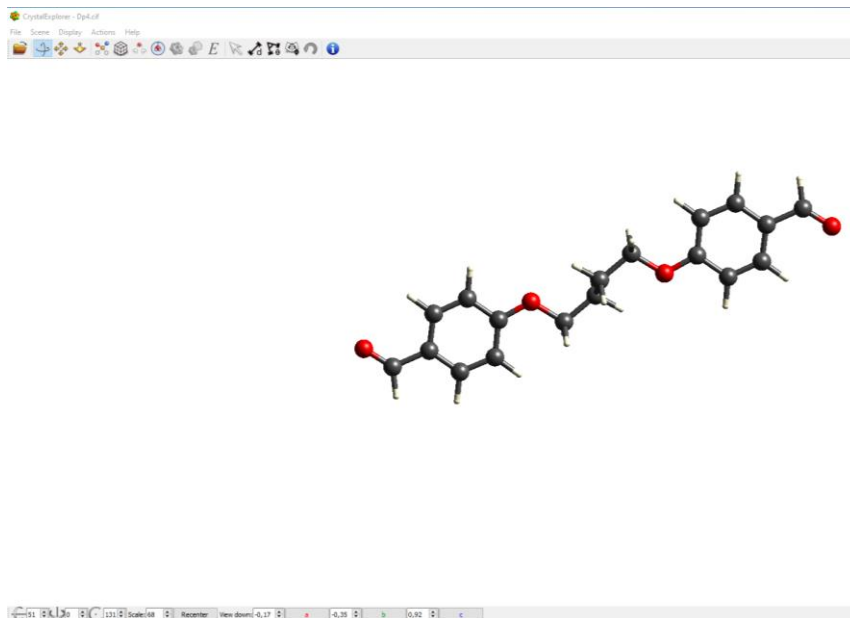
2. Nakon što se pojavi kristalna struktura u programu, dvostrukim pritiskom na bilo koji atom otvara se mogućnost radnje „Complete fragments“.



Slika 7. Prikaz kristalne strukture u programu.

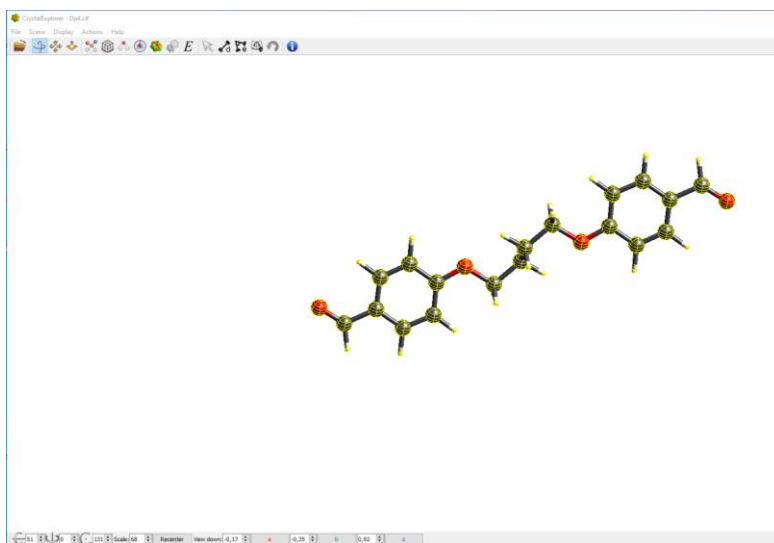
3. Slijedi pritisak mišem na ikonu „Complete fragments“.

4. Zatim se pritisne mišem izvan molekule.



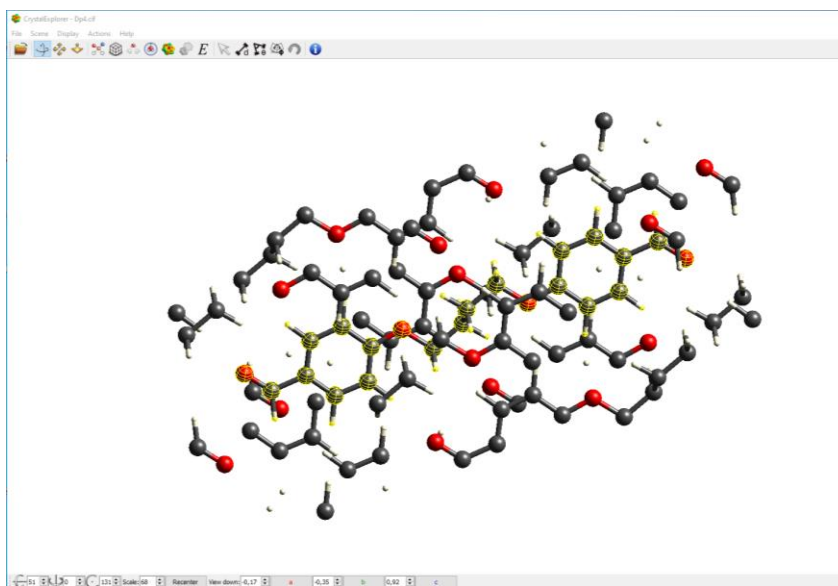
Slika 8. Struktura kristala nakon izvršene radnje „Complete fragments“.

5. Ponovno se mišem pritisne dva puta na bilo koji atom.



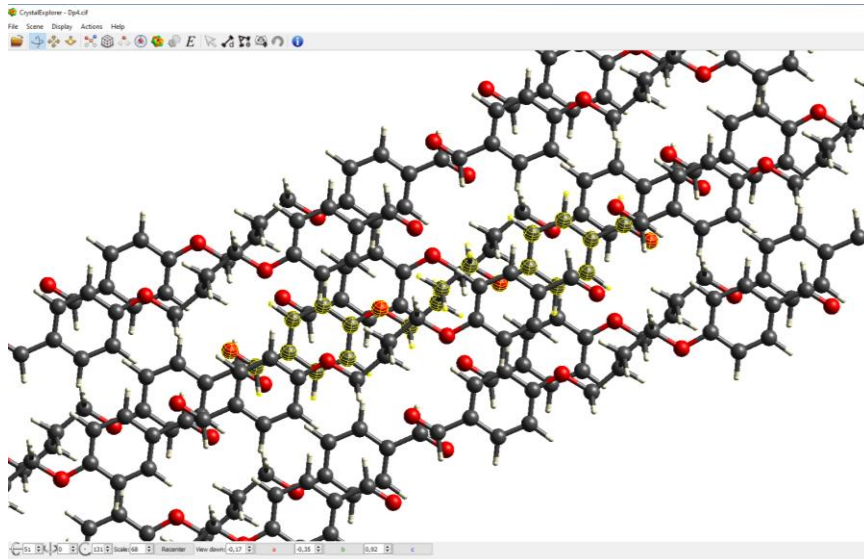
Slika 9. Izgled strukture kristala nakon što se klikne dva puta na bilo koji atom.

6. Pritisak mišem na ikonu „Generate Atom Within Radius“.



Slika 10. Izgled strukture nakon izvršene radnje „Generate Atom Within Radius“.

7. Pritisak mišem na ikonu „Complete fragments“ i „E“.



Slika 11. Izgled strukture nakon izvršenih radnji „Complete fragments“ i „E“.

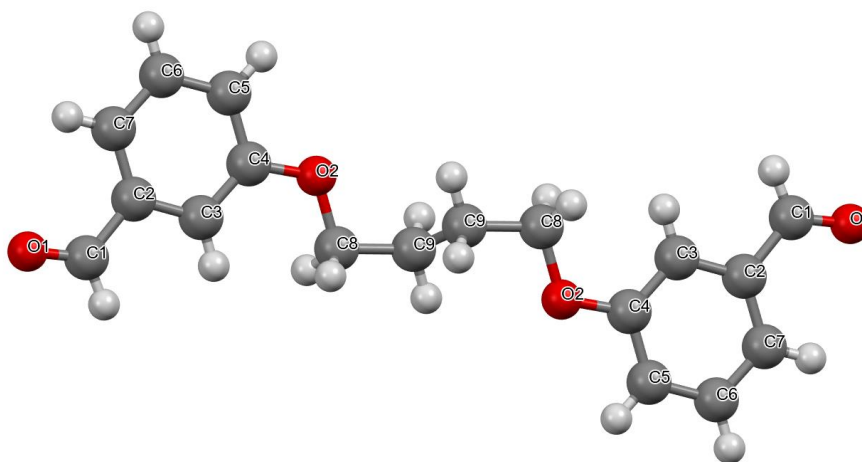
8. Nakon što računalo obavi računanje, datoteka se sprema u .exp formatu. Podaci o pojedinim energijskim doprinosima mogu se dobiti pritiskom na ikonu „E“.

4. Rezultati

4.1. Opis molekulske građe spojeva

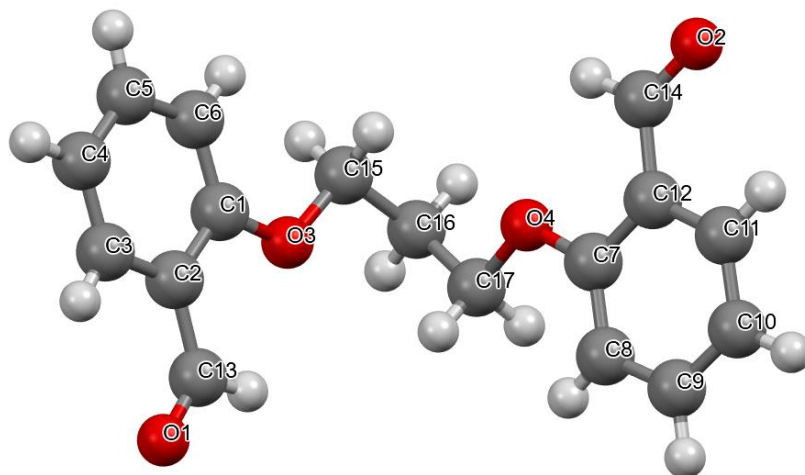
Svim ispitivanim spojevima prethodno su određena tališta te je iz podataka dobivenih rentgenskom difrakcijom određena računata gustoća. Spojevi pripadaju skupini aromatskih dialdehida te se mogu promatrati kao položajni i lančasti izomeri kod kojih je položaj aldehidne skupine u odnosu na alifatski lanac *orto*, *meta* ili *para*. Dvije benzaldehidne skupine su povezane putem alifatskog lanca različite duljine. Primarni zadatak u ovom završnom radu bio je odrediti poveznicu između tališta, računati energije kristalne rešetke i molekulskih karakteristika spojeva. Pored duljine lanca i položaja aldehidne skupine, određen je i međuplošni kut koji zatvaraju dva benzaldehidna aromatska sustava. Vrijednost tog kuta ukazuje na planarnost molekule, odnosno što je ta vrijednost bliža 0, molekula je planarnija.

Spoj Dm4 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 4 metilenske skupine. Aldehidne skupine su u *meta* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,341 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je 0° .



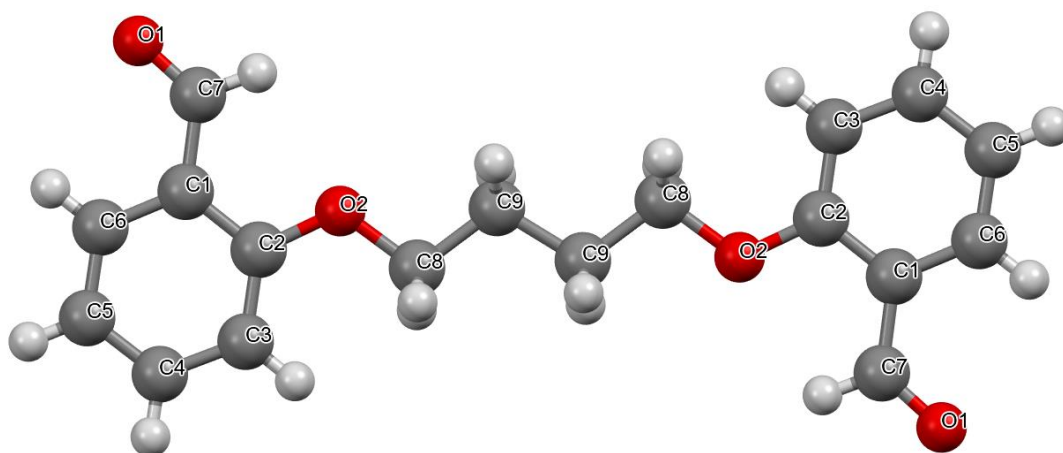
Slika 12. Molekulska struktura spoja Dm4.

Spoj Do3 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 3 metilenske skupine. Aldehidne skupine su u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,273 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je $80,08^\circ$.



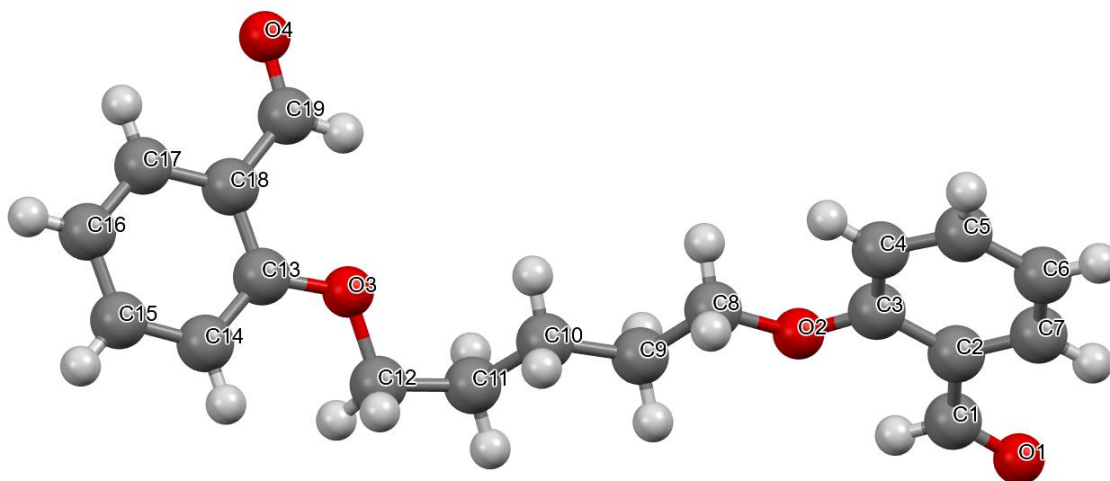
Slika 13. Molekulska struktura spoja Do3.

Spoj Do4 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 4 metilenske skupine. Aldehidne skupine su u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,306 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je 0° .



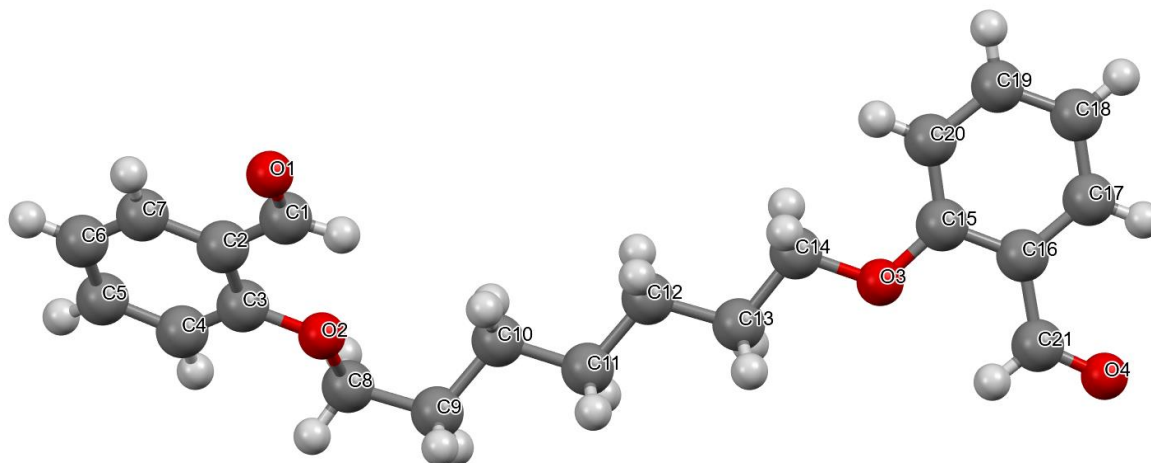
Slika 14. Molekulska struktura spoja Do4.

Spoj Do5 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 5 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,300 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je $67,51^\circ$.



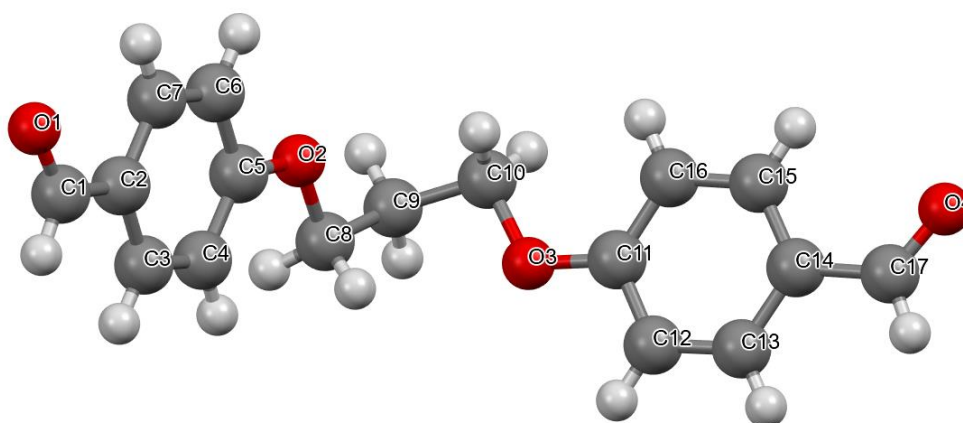
Slika 15. Molekulska struktura spoja Do5.

Spoj Do7 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana sa 7 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,237 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je $50,58^\circ$.



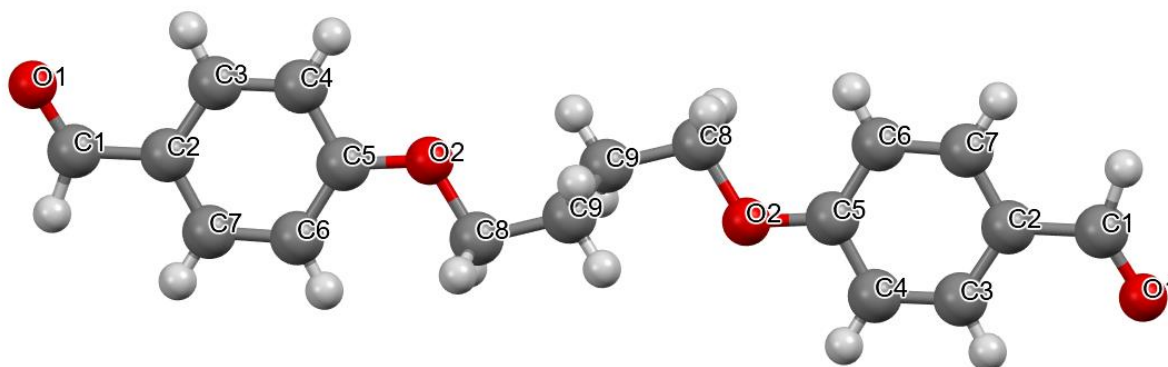
Slika 16. Molekulska struktura spoja Do7.

Spoj Dp3 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 3 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,360 \text{ gcm}^{-3}$. Dva benzenska prstena zatvaraju dihedralni kut od $77,42^\circ$.



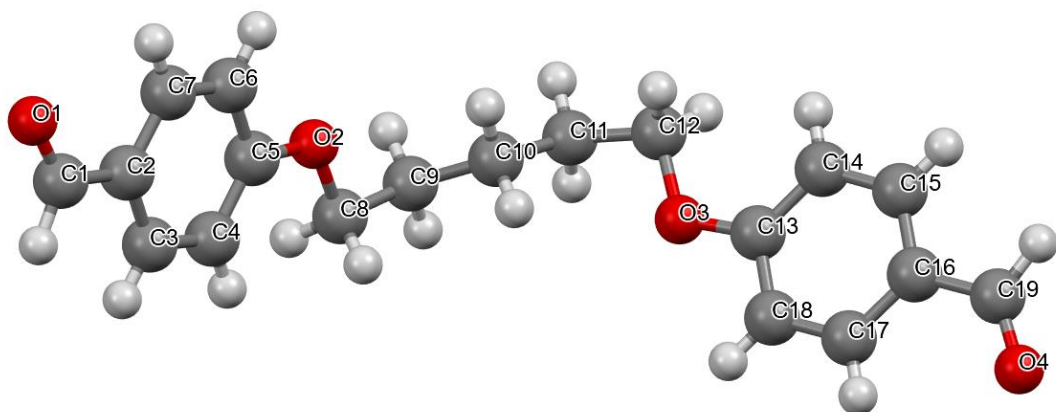
Slika 17. Molekulska struktura spoja Dp3.

Spoj Dp4 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 4 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,288 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je 0° .



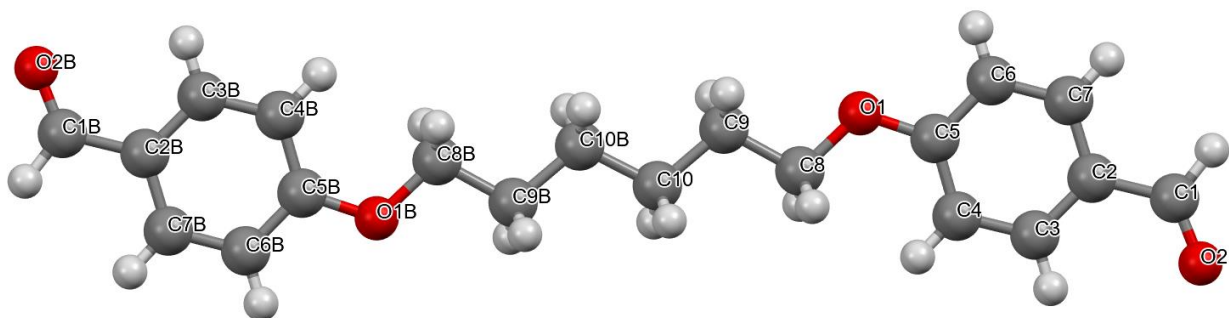
Slika 18. Molekulska struktura spoja Dp4.

Spoj Dp5 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana s 5 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,294 \text{ gcm}^{-3}$. Dva benzenska prstena zatvaraju dihedralni kut od $77,28^\circ$.



Slika 19. Molekulska struktura spoja Dp5.

Spoj Dp6 sastoji se od dva benzaldehidna prstena povezana sa 6 metilenskih skupina. Aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine. Računata gustoća spoja je $1,270 \text{ gcm}^{-3}$. Kut između benzenskih skupina je 0° .



Slika 20. Molekulska struktura spoja Dp6.

4.2. Rezultati određivanja energije kristalne rešetke

Analizom pomoću računalnog programa Crystal Explorer dobiveni su sljedeći rezultati za navedene molekule u Tablici 3. Za svaku molekulu moguće je vidjeti sljedeće komponente koje je program izračunao:

R= udaljenost između centroida susjednih molekula u Å

Electron Density = elektronska gustoća

E_ele = energija elektrostatskih interakcija

E_pol = energija polarizacijskih interakcija

E_dis = energija disperzivnih interakcija

E_rep = energija odbojnih interakcija

E_tot = ukupna energija koju čini zbroj E_{ele} , E_{pol} , E_{dis} , E_{rep} , mjerna jedinica je kJ/mol

E_latt = energija kristalne rešetke koja je dobivena kao krajnji rezultat formule $1/2 \cdot (E_{tot} \cdot N)$

Rezultati dobiveni pomoću programa korigirani su za težinske faktore. Kao pokazni primjer uračunavanja težinskih faktora prilikom računanja energije kristalne rešetke, uzet je spoj Do4.

Vrijednosti sa slike 21. množe se podacima u tablici 4. kako bi se dobili konačni podaci za energiju kristalne rešetke spoja Do4. Na primjer, u tablici 21., E_{ele} iznosi -15,9 (crvena boja, 2. red) te se ta vrijednost množi sa težinskim faktorom sa tablice 4., tj. u ovom primjeru on iznosi 1,057, te se u konačnici dobije rezultat -16, 8063.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
	4	-x, y+1/2, -z+1/2	10,6	B3LYP/6-31G(d,p)	-15,9	-4,2	-27,2	24,4	-22,9
	2	x, y, z	8,74	B3LYP/6-31G(d,p)	-8,3	-1,5	-5,9	0,2	-15,5
	2	x, y, z	8,06	B3LYP/6-31G(d,p)	-16,8	-4,8	-18	10,4	-29,2
	2	x, y, z	16,67	B3LYP/6-31G(d,p)	-0,6	-0,2	-5,1	0	-5,9
	4	-x, y+1/2, -z+1/2	8,05	B3LYP/6-31G(d,p)	1,4	-2,2	-51,9	31,5	-21,2

Slika 21. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Do4 prije korekcije.

Tablica 4. Težinski faktori za određivanje pojedinih komponenata energijskih doprinosa.

Model energetskog sustava	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE- HF/ 3- 21G elektronska gustoća	1,019	0,651	0,901	0,811
CE-B3LYP ... B3LYP/6-31G (d,p) elektronska gustoća	1,057	0,74	0,871	0,618

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	4	-x, y+1/2, -z+1/2	10,6	B3LYP/6-31G(d,p)	-16,8063	-3,108	-23,6912	15,0792	-28,5263	-57,0526
	2	x, y, z	8,74	B3LYP/6-31G(d,p)	-8,7731	-1,11	-5,1389	0,1236	-14,8984	-14,8984
	2	x, y, z	8,06	B3LYP/6-31G(d,p)	-17,7576	-3,552	-15,678	6,4272	-30,5604	-30,5604
	2	x, y, z	16,67	B3LYP/6-31G(d,p)	-0,6342	-0,148	-4,4421	0	-5,2243	-5,2243
	4	-x, y+1/2, -z+1/2	8,05	B3LYP/6-31G(d,p)	1,4798	-1,628	-45,2049	19,467	-25,8861	-51,7722
										-159,508

Slika 22. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Do4 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	x, -y+1/2, z+1/2	7,27	B3LYP/6-31G(d,p)	-4,0166	-1,184	-30,8334	13,1016	-22,9324	-22,9324
	1	-x, -y, -z	11,05	B3LYP/6-31G(d,p)	-13,5296	-2,664	-49,2986	24,5346	-40,9576	-20,4788
	2	x, y, z	11,84	B3LYP/6-31G(d,p)	2,3254	-0,666	-8,3616	2,9664	-3,7358	-3,7358
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	9,73	B3LYP/6-31G(d,p)	-10,3586	-2,516	-7,3164	2,4102	-17,7808	-17,7808
	1	-x, -y, -z	12,47	B3LYP/6-31G(d,p)	10,1472	-1,184	-40,5886	0	-31,6254	-15,8127
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	9,33	B3LYP/6-31G(d,p)	-8,9845	-2,664	-28,4817	11,433	-28,6972	-28,6972
	1	-x, -y, -z	13,94	B3LYP/6-31G(d,p)	0,7399	-0,888	-3,8324	0	-3,9805	-1,99025
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	16,01	B3LYP/6-31G(d,p)	-7,7161	-1,554	-9,3197	0	-18,5898	-18,5898
	1	-x, -y, -z	7,22	B3LYP/6-31G(d,p)	-30,7587	-5,772	-18,4652	18,0456	-36,9503	-18,4752
	2	x, -y+1/2, z+1/2	7,35	B3LYP/6-31G(d,p)	0,6342	-1,85	-27,872	9,2082	-19,8796	-19,8796
	1	-x, -y, -z	15,17	B3LYP/6-31G(d,p)	-3,0653	-0,222	-8,5358	0	-11,8231	-5,91155
										-174,284

Slika 23. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Do5 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	8,2	B3LYP/6-31G(d,p)	-8,3503	-1,924	-13,8489	5,8092	-18,314	-18,314
	2	x, -y+1/2, z+1/2	10,72	B3LYP/6-31G(d,p)	-15,9607	-2,886	-42,7661	18,54	-43,0728	-43,0728
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	10,55	B3LYP/6-31G(d,p)	1,5855	-0,962	-15,3296	4,5114	-10,1947	-10,1947
	2	x, y, z	19,85	B3LYP/6-31G(d,p)	-6,2363	-1,628	-6,5325	0	-14,3968	-14,3968
	2	x, -y+1/2, z+1/2	10,54	B3LYP/6-31G(d,p)	-12,2612	-2,072	-45,6404	18,9108	-41,0628	-41,0628
	1	-x, -y, -z	15,59	B3LYP/6-31G(d,p)	2,0083	-1,85	-10,1036	0	-9,9453	-4,97265
	1	-x, -y, -z	7,73	B3LYP/6-31G(d,p)	-3,9109	-3,996	-33,7077	14,0286	-27,586	-13,793
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	16,68	B3LYP/6-31G(d,p)	-0,2114	-0,444	-13,6747	0	-14,3301	-14,3301
	1	-x, -y, -z	6,97	B3LYP/6-31G(d,p)	-2,0343	-4,588	-36,2336	19,2816	-23,5743	-11,78715
	1	-x, -y, -z	18,5	B3LYP/6-31G(d,p)	3,3842	-0,37	-6,2712	0	-3,257	-1,6285
										-173,5526

Slika 24. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Do7 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	x, y, z	10,1	B3LYP/6-31G(d,p)	-13,6353	-2,96	-49,9083	24,9054	-41,5982	-41,5982
	4	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	7,61	B3LYP/6-31G(d,p)	-11,0985	-2,738	-26,4784	12,669	-27,6459	-55,2918
	2	x, y, z	8,88	B3LYP/6-31G(d,p)	-11,0985	-1,406	-38,4111	14,214	-36,7016	-36,7016
	4	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	14,07	B3LYP/6-31G(d,p)	2,114	-0,814	-9,581	0	-8,281	-16,562
										-150,154

Slika 25. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Dm4 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	x+1/2, -y+1/2, z+1/2	11,09	B3LYP/6-31G(d,p)	-12,0498	-2,22	-14,2844	8,2812	-20,273	-20,273
	2	x+1/2, -y+1/2, z+1/2	11,59	B3LYP/6-31G(d,p)	0,342	-1,702	-10,6262	5,253	-6,7332	-6,7332
	2	x, y, z	4,62	B3LYP/6-31G(d,p)	-3,4881	-2,59	-66,196	28,8606	-43,4135	-43,4135
	1	-x, -y, -z	6,73	B3LYP/6-31G(d,p)	-29,3846	-5,476	-28,6559	21,1974	-42,3191	-21,1596
	2	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	14,66	B3LYP/6-31G(d,p)	-6,1306	-2,072	-10,6262	0	-18,8288	-18,8288
	1	-x, -y, -z	7,43	B3LYP/6-31G(d,p)	-12,684	-1,776	-27,1752	14,6466	-26,9886	-13,4943
	2	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	7,92	B3LYP/6-31G(d,p)	-5,3907	-0,888	-20,1201	10,0734	-16,3254	-16,3254
	1	-x, -y, -z	15	B3LYP/6-31G(d,p)	1,057	-1,184	-9,3197	0	-9,4467	-4,72335
	2	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2	10,26	B3LYP/6-31G(d,p)	1,7969	-0,296	-2,5259	0,1236	-0,9014	-0,9014
	1	-x, -y, -z	16,05	B3LYP/6-31G(d,p)	-9,513	-1,776	-8,1003	0	-19,3893	-9,69465
										-155,547

Slika 26. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Dp3 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	x, y, z	9,8	B3LYP/6-31G(d,p)	-17,2291	-3,108	-22,646	8,5284	-34,4547	-34,4547
	2	x, y, z	4,57	B3LYP/6-31G(d,p)	3,2767	-2,146	-60,7958	19,776	-39,8891	-39,8891
	2	x, y, z	12,62	B3LYP/6-31G(d,p)	-1,057	-0,888	-12,3682	0	-14,3132	-14,3132
	2	x, y, z	7,95	B3LYP/6-31G(d,p)	-24,5224	-4,44	-38,2369	23,175	-44,0243	-44,0243
	2	x, y, z	14,89	B3LYP/6-31G(d,p)	-1,1627	-0,37	-3,9195	0	-5,4522	-5,4522
										-138,134

Slika 27. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Dp4 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	1	-x, -y, -z	13,24	B3LYP/6-31G(d,p)	-2,5368	-0,444	-5,7486	0	-8,7294	-4,3647
	1	-x, -y, -z	12,53	B3LYP/6-31G(d,p)	0,5285	-0,814	-12,0198	0	-12,3053	-6,15265
	2	x+1/2, -y+1/2, -z+1/2	17,15	B3LYP/6-31G(d,p)	-4,5451	-1,036	-8,9713	0	-14,5524	-14,5524
	2	x+1/2, -y+1/2, -z+1/2	18,28	B3LYP/6-31G(d,p)	-12,7897	-1,998	-7,2293	0	-22,017	-22,017
	2	x, y, z	4,68	B3LYP/6-31G(d,p)	-0,9513	-2,59	-70,2897	28,1808	-43,7476	-43,7476
	1	-x+1/2, -y+1/2, -z	8,58	B3LYP/6-31G(d,p)	-24,311	-4,588	-23,6041	13,596	-38,9071	-19,4536
	1	-x+1/2, -y+1/2, -z	8,8	B3LYP/6-31G(d,p)	-22,5141	-2,59	-36,682	22,7424	-39,0437	-19,5219
	2	-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2	7,82	B3LYP/6-31G(d,p)	-14,0581	-2,812	-28,6559	15,3264	-30,1996	-30,1996
	2	-x, y, -z+1/2	12,47	B3LYP/6-31G(d,p)	3,0653	-0,444	-4,0937	0	-1,4724	-1,4724
	1	-x, y, -z+1/2	11,55	B3LYP/6-31G(d,p)	2,3254	-0,888	-13,5005	5,871	-6,1921	-3,09605
	2	-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2	10,25	B3LYP/6-31G(d,p)	-6,1306	-1,628	-6,7938	2,3484	-12,204	-12,204
										-176,782

Slika 28. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Dp5 s uračunatim težinskim faktorima.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt
	2	x, y, z	5,27	B3LYP/6-31G(d,p)	-8,1389	-2,96	-74,5576	26,3886	-59,2679	-59,2679
	2	x, y, z	14,41	B3LYP/6-31G(d,p)	-17,0177	-3,7	-20,2943	0	-41,012	-41,012
	4	-x+1/2, y+1/2, - z+1/2	13,04	B3LYP/6-31G(d,p)	7,0819	-0,666	-17,5942	0	-11,1783	-22,3566
	2	x, y, z	11,15	B3LYP/6-31G(d,p)	-9,7244	-4,292	-23,8654	10,0734	-27,8084	-27,8084
	4	-x+1/2, y+1/2, - z+1/2	10,23	B3LYP/6-31G(d,p)	1,4798	-0,222	-4,8776	0,1854	-3,4344	-6,8688
										-157,314

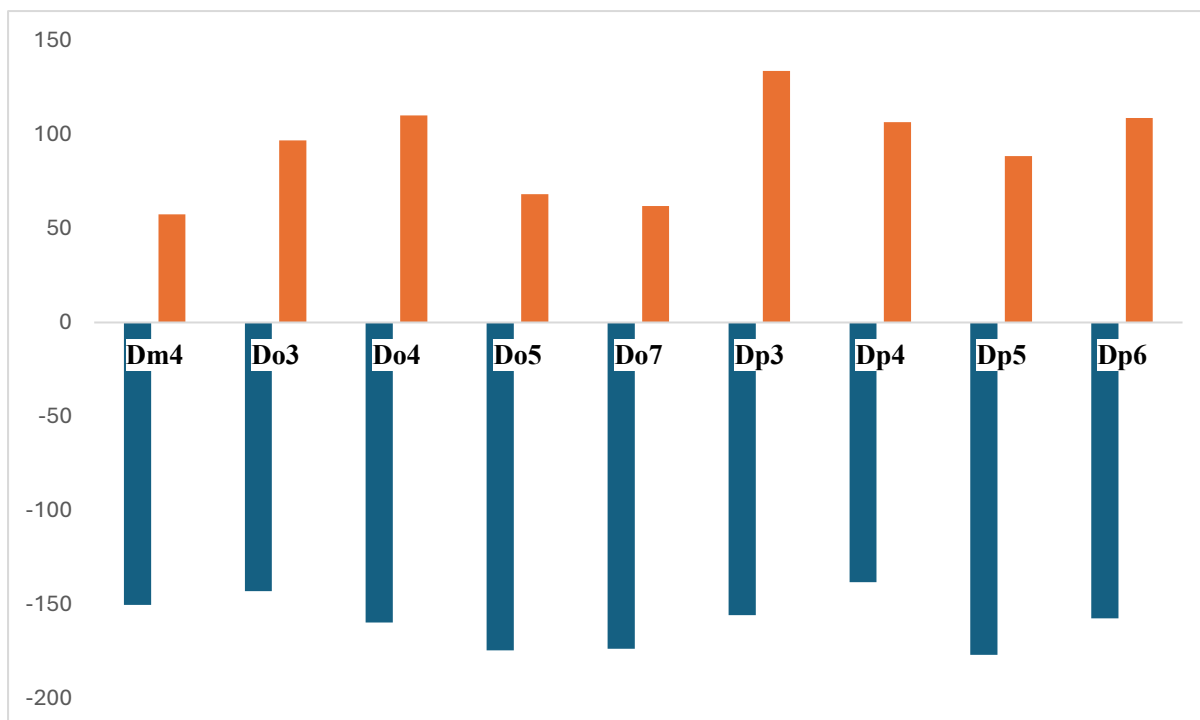
Slika 29. Rezultati računa energije kristalne rešetke za spoj Dp6 s uračunatim težinskim faktorima.

5. Rasprava

Kod svih spojeva najviši energijski doprinos dolazi od disperzivnih interakcija (aromatskih interakcija). U spoju Do4, energija elektrostatske interakcije ima najveći doprinos u odnosu na druge spojeve (29 %). Energija polarizacijske energije najviša je kod spoja Dp5. Najviše talište pokazuje spoj Dp3, međutim navedeni spoj nema najveću energiju kristalne rešetke (Slika 30). Spoj Dp5 ima najveći iznos energije kristalne rešetke, međutim pokazuje relativno nisku vrijednost tališta (88,5 °C). Spoj Dp3 ima najveću gustoću, stoga su i molekule u kristalnom stanju u bliskom kontaktu što može jednim djelom objasniti najvišu vrijednost tališta. Spojevi s *orto* supstitucijom aldehidne skupine imaju niža tališta u odnosu na para-supstituirane spojeve s istim brojem metilenskih skupina u alifatskom lancu.

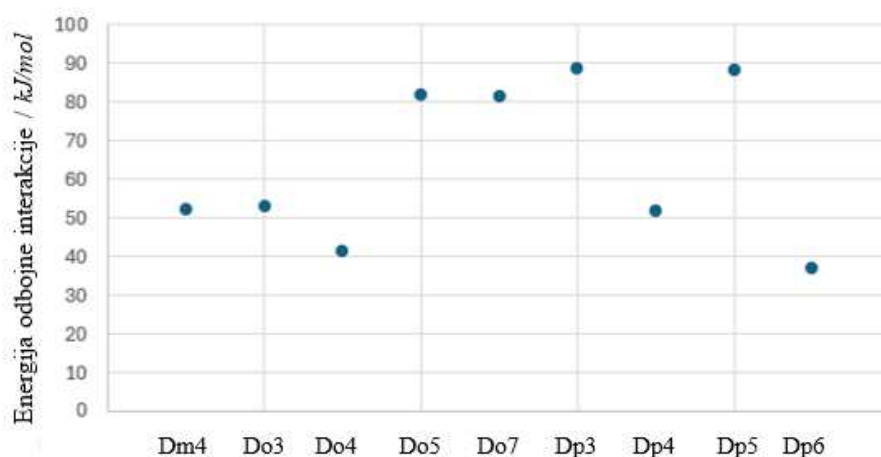
Tablica 5. Prikaz energijskih doprinosa, vrijednosti tališta, računate gustoće i kuta između aromatskih sustava za sve istraživane spojeve. U zagradama su dani postoci doprinosa pojedinih energija ukupnoj energiji (E_{tot}).

SPOJ	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot	E_latt	TALIŠTE (°C)	Gustoća (gcm ⁻³)	Kut između aromatskih sustava (°)
Dm4	-33,7 (20,3%)	-7,9 (4,76%)	-124,4 (74,94%)	51,8	-114,2	-150,2	57,5	1,341	0
Do3	-52,3 (22,2%)	-16,5 (7,0%)	-166,6 (70,8%)	52,8	-185,2	-142,8	96,8	1,273	80,08
Do4	-42,5 (29,05%)	-9,6 (6,56%)	-94,2 (64,39%)	41,1	-105,1	-159,5	110,1	1,306	0
Do5	-64,6 (20,27%)	-21,2 (6,65%)	-232,9 (73,08%)	81,7	-236,9	-174,3	68,2	1,300	67,51
Do7	-41,9 (14,61%)	-20,7 (7,22%)	-224,1 (78,17%)	81,1	-205,7	-173,6	62,0	1,237	50,58
Dp3	-75,4 (25,74%)	-19,9 (6,79%)	-197,6 (67,46%)	88,4	-204,6	-155,6	133,8	1,360	77,42
Dp4	-40,7 (21,48%)	-10,9 (5,75%)	-137,9 (72,77%)	51,5	-138,1	-138,1	106,5	1,288	0
Dp5	-81,9 (25,65%)	-19,8 (6,2%)	-217,6 (68,15%)	88,1	-229,4	-176,8	88,5	1,294	77,28
Dp6	-26,3 (14,68%)	-11,8 (6,58%)	-141,1 (78,74%)	36,7	-142,7	-157,3	108,8	1,270	0



Slika 30. Grafički prikaz energije kristalne rešetke (plavo) i tališta spojeva (narančasto).

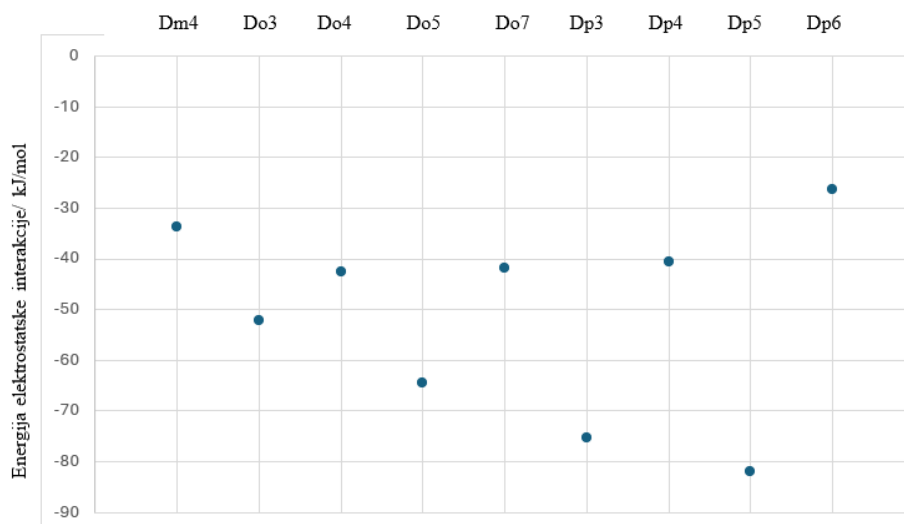
Spojevi čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine imaju veći iznos energije odbojne interakcije, u odnosu na spojeve s jednakim brojem metilenskih skupina čije su aldehidne skupine u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine (Slika 31).



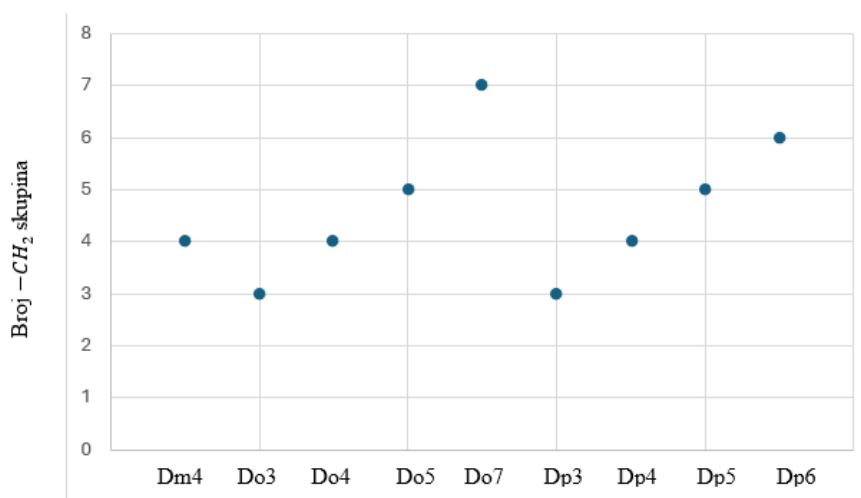
Slika 31. Grafički prikaz vrijednosti energije odbojne interakcije spojeva.

Spojevi čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine imaju veću vrijednost energiju elektrostatske interakcije, u odnosu na spojeve s jednakim brojem metilenskih skupina čije su aldehidne skupine u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. U spojevima gdje je broj CH₂ skupina paran, energija elektrostatske interakcije je manja nego

li kod sljedećeg ili prethodnog spoja koji sadržava neparan broj metilenskih skupina. Primjer su spojevi Dp4, Dp5 i Dp6 gdje je vidljivo da najveću vrijednost energije sadržava spoj Dp5 koji ima neparan broj CH₂ skupina (Slika 32).

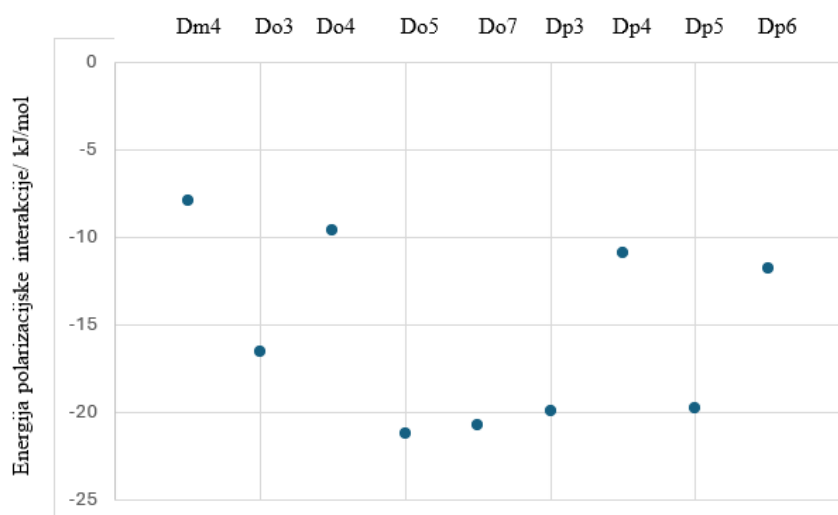


Slika 32. Grafički prikaz vrijednosti energije elektrostatske interakcije spojeva.



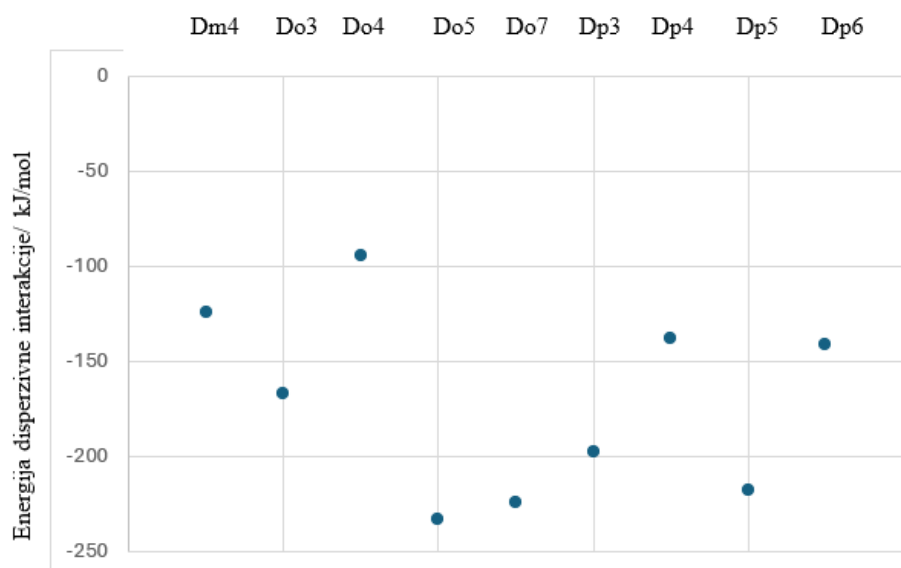
Slika 33. Grafički prikaz broja metilenskih skupina spojeva.

Spojevi čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine imaju veću vrijednost energije polarizacijskih interakcija, u odnosu na spojeve s jednakim brojem metilenskih skupina čije su aldehidne skupine u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. U spojevima gdje je broj CH₂ skupina paran, energija polarizacijske interakcije je manja nego li kod sljedećeg ili prethodnog spoja koji sadržava neparan broj metilenskih skupina. Primjer su spojevi Dp4, Dp5 i Dp6 gdje je vidljivo da najveću vrijednost energije sadržava spoj Dp5 koji ima neparan broj CH₂ skupina (Slika 34).



Slika 34. Grafički prikaz iznosa energije polarizacijske interakcije spojeva.

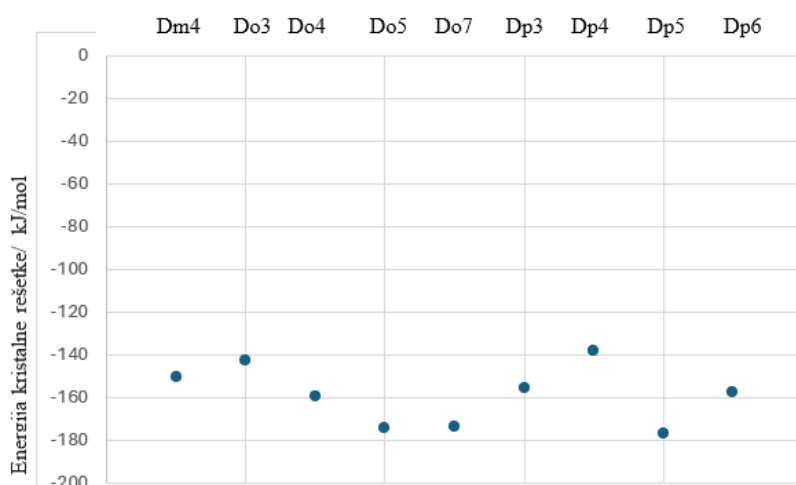
Najveći iznos energije disperzijske interakcije je kod spoja Do5. U spojevima gdje je broj CH₂ skupina paran, energija disperzijske interakcije je manja nego li kod sljedećeg ili prethodnog spoja koji sadržava neparan broj metilenskih skupina. Primjer su spojevi Dp4, Dp5 i Dp6 gdje je vidljivo da najveću vrijednost energije sadržava spoj Dp5 koji ima neparan broj CH₂ skupina (Slika 35).



Slika 35. Grafički prikaz vrijednosti energije disperzivne interakcije spojeva.

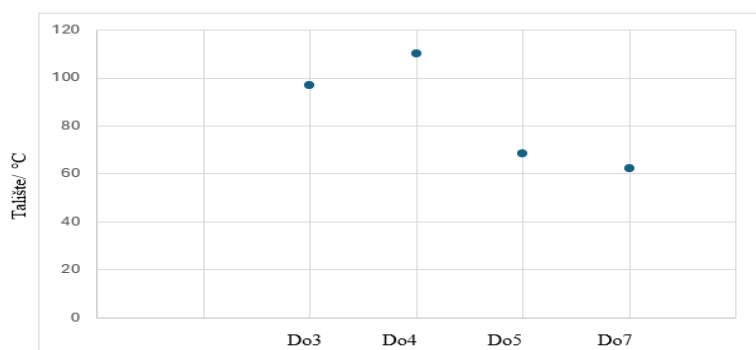
Spojevi čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine imaju veću vrijednost energiju kristalne rešetke, u odnosu na spojeve s jednakim brojem metilenskih skupina čije su aldehidne skupine u orto položaju u odnosu na metilenske skupine. Izuzetak su

spojevi Dp4 i Do4. Najveću energiju kristalne rešetke ima spoj Dp5 koji sadrži i najveću vrijednost energije elektrostatske interakcije (Slika 36).

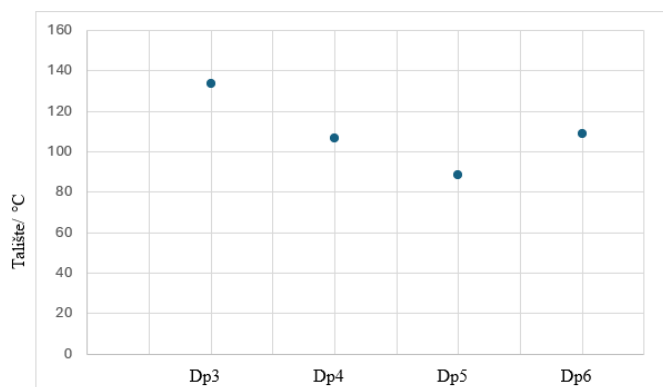


Slika 36. Grafički prikaz iznosa energije kristalne rešetke spojeva.

Što je veći broj alifatskih skupina u spoju, talište opada. Izuzetak su spojevi Do4 i Dp6 (Slika 37 i 38). Veći broj alifatskih skupina koje su hidrofobne uzrokuje više međusobnih odbojnih interakcija među molekulama u kristalnom stanju, što bi trebalo negativno utjecati na energiju kristalne rešetke i talište spojeva. Izuzetak od odstupanje u talištima (Do4 i Dp5) spojeva homologne serije se u literaturi naziva par-nepar efekt i prethodno uočen je kod dialkoholnih derivata ovih spojeva. [28] Ovo odstupanje se može pripisati planarnosti molekula s parnim brojem metilenskih skupina u alifatskom lancu, što je vidljivo u vrijednostima kutova između aromatskih sustava u tim molekulama. Naime, planarnije molekule mogu se kompaktnije slagati u kristalnom stanju te na taj način stvarati jače međumolekulske interakcije koje posljedično utječu na tališta spojeva.

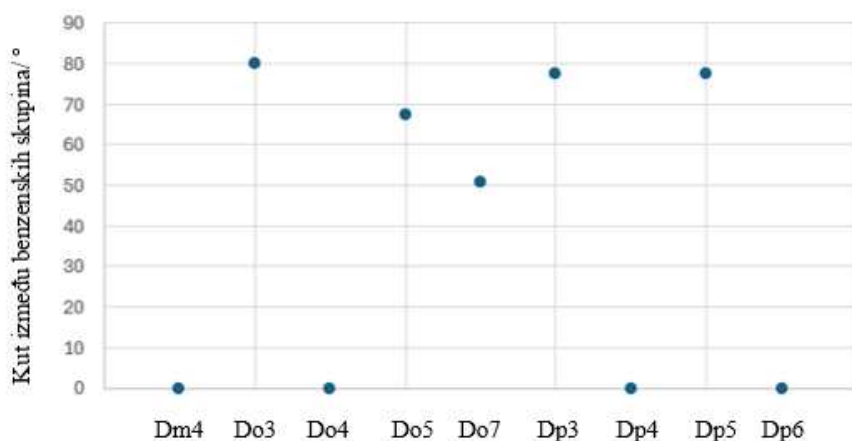


Slika 37. Grafički prikaz tališta spojeva čije su aldehidne skupine su u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine.



Slika 38. Grafički prikaz tališta spojeva čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine.

Spojevi čije su aldehidne skupine su u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine imaju veću vrijednost tališta, u odnosu na spojeve s jednakim brojem metilenskih skupina čije su aldehidne skupine u *orto* položaju u odnosu na metilenske skupine. Spojevi Dp4 i Do4 čine izuzetak. Viša tališta pokazuju planarne molekule čiji kut između dva benzenska prstena je 0. Dp3 spoj ima najveću gustoću i najveći kut između dva benzenska prstena te iskazuje i najveće talište. Dihedralni kut spojeva s parnim brojem CH₂ skupina iznosi 0. Gustoća spojeva skupina čije su aldehidne skupine u *para* položaju u odnosu na metilenske skupine je manja u odnosu na *orto* položaj.



Slika 39. Grafički prikaz vrijednosti kuta između benzenskih skupina analiziranih spojeva.

Prema dobivenim rezultatima mogu se odrediti određene pravilnosti u odnosu tališta spojeva i njihove molekulske građe:

1. Povezivanje dvije aromatske aldehidne skupine s više metilenskih skupina uzrokuje sniženje tališta.
2. Planarne molekule se u pravilu kompaktnije pakiraju u kristalnom stanju, što povećava talište spojeva.
3. Ne postoji jasan odnos između gustoće spoja i tališta.
4. *para* supstituirani spojevi u pravilu imaju više talište od *orto* i *meta* supstituiranih uz određene iznimke.
5. Veća računata energija kristalne rešetke ne znači nužno i više talište spoja. Čak se može tvrditi da niže računate vrijednosti energije kristalne rešetke kod ovih spojeva znače niže talište, što je u suprotnosti s uvriježenim mišljenjem da veća energija kristalne rešetke znači nužno više talište.
6. Spojevi s višim talištem imaju najniže vrijednosti energije odbojnih interakcija (E_{rep}).

6. Zaključak

Iz rezultata rentgenske strukturne analize spojeva može se zaključiti da povezivanje dvije aromatske aldehidne skupine s više metilenskih skupina uzrokuje sniženje tališta te *para* supstituirani spojevi u pravilu imaju više talište od *orto* i *meta* supstituiranih uz određene iznimke kao na primjer spojevi Dp4 i Do4.

Viša tališta pokazuju planarne molekule čiji kut između dva benzenska prstena je 0. Dp3 spoj ima najveću gustoću i najveći kut između dva benzenska prstena te iskazuje i najveće talište, ali navedeni spoj nema najveću energiju kristalne rešetke, stoga se može zaključiti da ne postoji jasan odnos između gustoće spoja i tališta.

Kod spojeva spomenutih u ovom radu, u pravilu, što je računata vrijednost energije kristalne rešetke bila niža, to je i talište bilo niže.

Povećanjem duljine lanca dolazi do destabilizacije kristalne strukture što uzrokuje niže talište spoja, odnosno planarne molekule se u pravilu kompaktnije pakiraju u kristalnom stanju, što povećava talište spojeva. Spojevi s višim talištem imaju najniže vrijednosti energije odbojnih interakcija.

Kod svih spojeva najviši energijski doprinos dolazi od disperzivnih interakcija (aromatskih interakcija). U spoju Do4, energija elektrostatske interakcije ima najveći doprinos u odnosu na druge spojeve (29 %). Energija polarizacijske energije najviše je kod spoja Dp5 koji ima najveći iznos energije kristalne rešetke, međutim pokazuje relativno nisku vrijednost tališta.

7. Literatura

- [1] J. S. Galsin, *Defects in Crystalline Solids*, , Academic Press, **2019**, p 513-537.
- [2] E. Scholz, *Crystallographic Symmetry Concepts and Group Theory (1850-1880)*, , Academic Press, **1989**, p 2-27.
- [3] A. Pulitika, *Termodinamika otapanja soli*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.
- [4] http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija_files/image027.jpg (5.6.2024.)
- [5] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/07%3A_Molecular_and_Solid_State_Structure/7.01%3A_Crystal_Structure_\(3.4.2024.\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/07%3A_Molecular_and_Solid_State_Structure/7.01%3A_Crystal_Structure_(3.4.2024.))
- [6] W. Harris, N., G. White, *X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification*, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, **2015**, p 81–115.
- [7] <https://www.cif.iastate.edu/services/acide/xrd-tutorial/xrd> (3.4.2024.)
- [8] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Berlin, **2011**, p 1.
- [9] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, **2006**, p 702-705.
- [10] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, **1995**.
- [11] M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 5th ed. McGraw-Hill Companies, Inc., New York, **2009**.
- [12] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **2009**, p 14, 23-24.
- [13] M. R. Scholfield, C. M. V. Zanden, M. Carter, P. S. Ho, *Protein Science* **2013.**, p 139–152.
- [14] A. Posavec, *Polarizabilnost atoma i njezin utjecaj u izgradnji nekovalentnih interakcija*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.

- [15] J.W. Mullin, *Crystallization*, 4. izdanje, Oxford: Butterworth–Heinemman, **2001**.
- [16] R. Chang, *Chemistry*, 10th ed. New York: McGraw-Hill, **2010**.
- [17] <https://cdn1.byjus.com/wp-content/uploads/2023/01/Born-Haber-Cycle-01.png>
(16.4.2024.)
- [18] P. Atkins, *Physical Chemistry*, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, **2006**.
- [19] <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1933-2220/html> (2.5.2024.)
- [20] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, **2017**.
- [21] M. Jovanović, *Spektroskopska i termička karakterizacija aromatskih dialdehida*, Diplomski rad, Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, **2016**.
- [22] F. Perdih, M. Korica, L. Šebalj, T. Balić, Anion Influence on Supramolecular Interactions in Exo-Coordinated Silver(I) Complexes with N2O2 Schiff Base Macrocyclic. *Crystals*, **2022**, **13**, 1-17.
- [23] T. Balić, F. Perdih, T. Mršo, I. Balić, Ligand influence on the formation of exo-coordinated silver(I) complexes with N2O2 Schiff base macrocycles and the role of anion in supramolecular aggregation. *Polyhedron*, **2020**, *190*, 114774-114783.
- [24] T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković- Čalogović, Synthesis and structural characterization of microporous N4O4-donor Schiff base macrocycle: Study of host–guest interactions and iodine sorption. *Microporous and mesoporous materials*, **2016**, (226) (), 53-60.
- [25] T. Balić, B. Marković, Crystal structure of 2, 2'-[pentane-1, 5- diylbis(oxy)] dibenzaldehyde, C19H20O4. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, **2016**, *231* (), 619-621.
- [26] T. Balić, B. Marković, M. Medvidović- Kosanović, Electrochemical and structural analysis of a novel symmetrical bis-Schiff base with herringbone packing motif. *Journal of molecular structure*, **2015**, *1084* (), 82-88.

[27] T. Balić, B. Marković, I. Balić, Triclinic polymorph of 4-[4-(formylphenoxy)butoxy]benzaldehyde. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, **2013**, *69*, o126-1-o126-6.

[28] T. Balić, B. Marković, I. Balić, 4-[5-(4-Formylphenoxy)pentoxy]benzaldehyde. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, 2012, *68*, 9; o2664, 7. doi: 10.1107/S1600536812034241

[29] T. Balić, M. Paurević, M. Počkaj, M. Medvidović- Kosanović, D. Goman, A. Széchenyi, Z. Preisz, S. Kunsági-Máté, Influence of Aliphatic Chain Length on Structural, Thermal and Electrochemical Properties of *n*-alkylene Benzyl Alcohols: A Study of the Odd–Even Effect. *Molecules* **2022**, *27*, 3781.