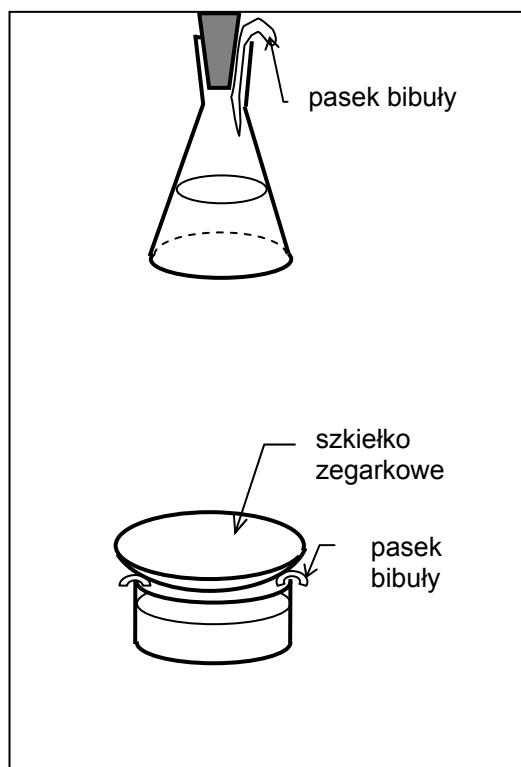


## Techniki krystalizacji III. Hodowla monokryształów z rozpuszczalników organicznych

### Wstęp

Ważną sprawą w pracy nad nowymi substancjami jest opanowanie techniki hodowli monokryształów z rozpuszczalników organicznych. Ponadto, współczesne metody otrzymywania preparatów często wymagają przeprowadzenia całego procesu w atmosferze gazu obojętnego, dokładnie pozbawionego nawet śladowych ilości wilgoci i tlenu. Proces krystalizacji można podzielić na dwa zasadnicze etapy: powstawania zarodków nowej fazy stałej oraz wzrost kryształów. Zwykle staramy się tak prowadzić proces, aby powstało możliwie niewiele (dobrze ukształtowanych i nie zawierających defektów) zarodków a następnie ich wzrost przebiegał bez powstawania dalszych centrów krystalizacji. Innymi słowy: aby otrzymać duże monokryształy szybkość tworzenia nowych zarodków powinna być znacznie mniejsza niż szybkość wzrostu kryształów. Chcąc to osiągnąć roztwór powinien znajdować się w stanie tylko lekkiego przesylenia, możliwie blisko równowagi. Drugi warunek powodzenia to czystość. Wszelkie zanieczyszczenia stałe (włókienka bibuły filtracyjnej, osad, kurz itp.) jak również rysy na powierzchni naczyń mogą stać się zarodkami powstawania fazy stałej, która tworzy się wówczas na ogół w postaci drobnokrystalicznej, często silnie zdefektowanej i nie nadaje się do badań metodą dyfrakcyjnej analizy strukturalnej.

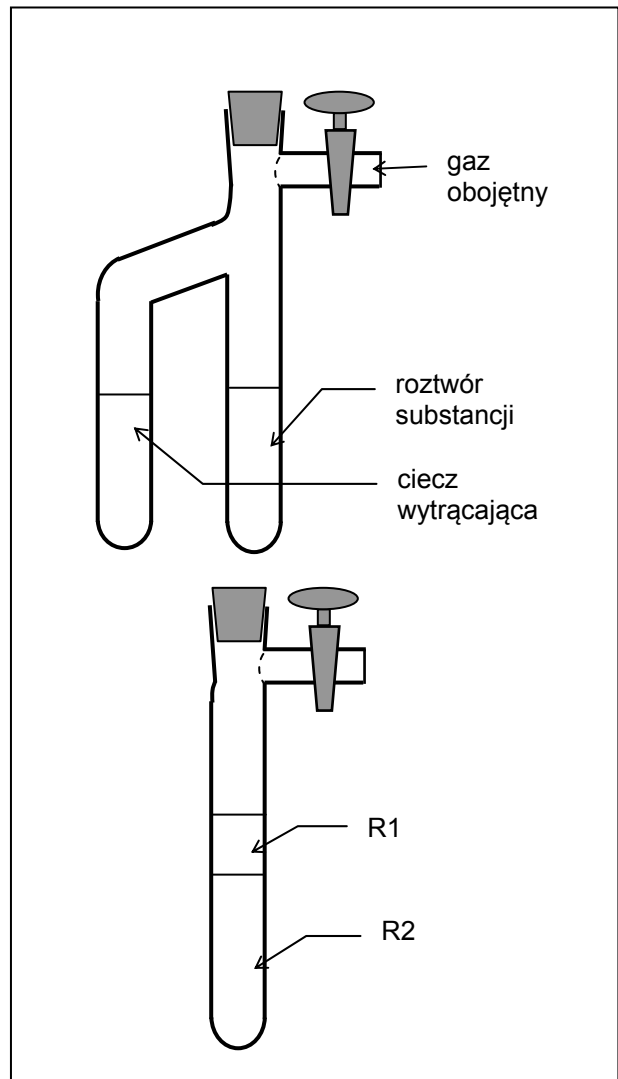
1. Najprostszą metodą hodowli kryształów z roztworu jest **powolne odparowanie rozpuszczalnika**. Jeżeli nie mamy do czynienia ze szczególnie wrażliwymi substancjami wystarczy niezbyt szczelne zamknięcie naczyń z roztworem. W przypadku roztworów w lotnych rozpuszczalnikach organicznych typu pentan czy  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , czasami obserwuje się krystalizację dzięki przenikaniu par rozpuszczalnika przez tzw. *septum*, czyli zamknięcie gumowe lub z elastycznego tworzywa sztucznego. Jeżeli mamy do czynienia z preparatą w warunkach bezwodnych i beztlenowych odparowanie rozpuszczalnika można przeprowadzić przez powolne przepuszczanie gazu obojętnego nad roztworem przy użyciu dwóch igieł. Igiły te wbijamy w *septum* i poprzez jedną z nich doprowadzamy azot a przez drugą wypuszczamy go wraz z parami rozpuszczalnika na zewnątrz naczyń. Pary można też wymrażać w pułapce chłodzonej ciekłym azotem. Ponieważ powoduje to stosunkowo szybkie odprowadzanie par, sposób jest stosowany tylko dla rozpuszczalników trudniej lotnych np. toluenu. Innym sposobem usuwania par rozpuszczalnika jest umieszczenie w sąsiadującym, dołączonym naczyniu świeżo pociętych wiórków stałej parafiny. Mają one zdolność usuwania z fazy gazowej par związków niepolarnych, zwłaszcza węglowodorów.



Podstawowym problemem w tych metodach jest tendencja do osadzania się drobnokrystalicznych osadów na ściankach naczynia na granicy roztworu, gdzie nie ma dobrych warunków do wzrostu dobrych kryształów.

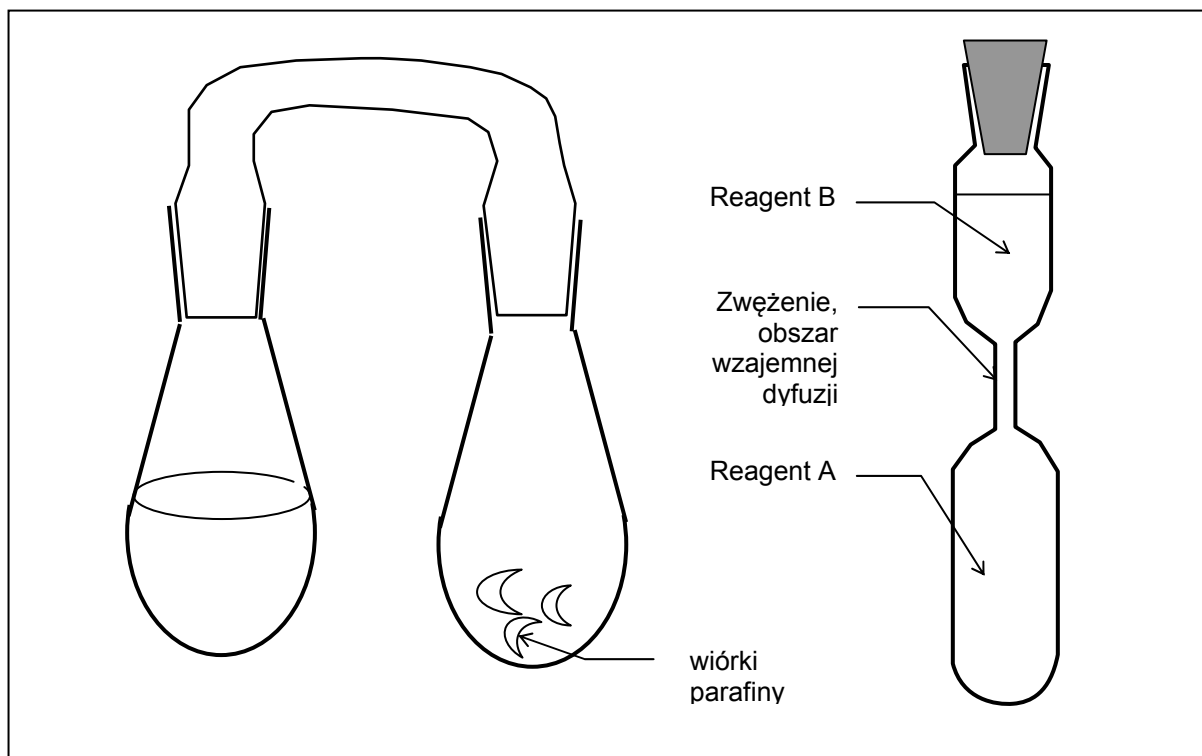
2. Kolejną metodą jest powolne **oziębianie roztworu**. Po rozpuszczeniu substancji na gorąco (pod chłodnicą zwrotną) można zastosować izolację termiczną poprzez otulenie naczynia grubą warstwą materiału izolacyjnego (wata, gruby ręcznik itp.). Szybkość oziębiania można również zmniejszyć poprzez umieszczenie go w większym naczyniu z gorącą wodą – np. pozostawić do samorzutnego ochłodzenia w gorącej łaźni wodnej. W przypadku wstawiania roztworu nasyconego w temperaturze pokojowej do lodówki dobrze jest zastosować izolację watą lub umieścić naczynie w kawałku styropianu.

3. Inną możliwością jest krystalizacja poprzez **zmianę rozpuszczalnika**. Pracując z daną grupą związków na ogół wiadomo, które ciecze są dobrymi rozpuszczalnikami a w których substancje rozpuszczają się w nieznacznym stopniu. W takiej sytuacji możemy doprowadzić do powstania kryształów poprzez sporządzenie stężonego roztworu substancji w dobrym rozpuszczalniku i stopniowe zwiększanie stężenia gorszego rozpuszczalnika w układzie. Aby zapewnić kontrolowane warunki takiej zmiany można cały proces przeprowadzać bardzo wolno poprzez dyfuzję par. Można to przeprowadzać np. w małym eksykatorze, w którym na zewnątrz umieszczamy zlewkę z rozpuszczalnikiem „wytrącającym” R1 a w drugiej zlewkę, lub probówce umieszczamy roztwór krystalizowanej substancji w drugim, „dobrym” rozpuszczalniku R2. Wskazane jest, aby rozpuszczalnik R1 był bardziej lotny niż R2, gdyż wówczas uzyskujemy wzrost objętości cieczy w probówce, co pozwala uniknąć osadzania się pierścienia drobnokrystalicznego osadu na granicy cieczy. W warunkach konieczności stosowania gazu ochronnego można cały zabieg wykonać w jednym, zamkniętym naczyniu, całkowicie odizolowanym od zewnętrznej atmosfery, patrz rysunek obok.



4. Pewną odmianą powyższej metody jest powolna **dyfuzja rozpuszczalników w fazie ciekłej**. Metoda ta polega na nawarstwieniu (w wysokiej probówce lub wysokim naczyniu Szlenka) rozpuszczalnika wytrącającego na stężony roztwór substancji w drugim „dobrym” rozpuszczalniku o większej gęstości. Aby uzyskać efekt powolnej zmiany składu i stabilność hydrodynamiczną na początku doświadczenia, ciecz nawarstwiana powinna mieć gęstość mniejszą od gęstości roztworu dolnego. Oczywiście, można stosować też układ odwrotny, tzn. nawarstwiać stężony roztwór substancji w rozpuszczalniku o mniejszej gęstości na czysty rozpuszczalnik o gęstości większej.

5. Czasami zdarza się, że produkt reakcji jest bardzo trudno rozpuszczalny we wszelkich rozpuszczalnikach. W tym przypadku można spróbować metody krystalizacji przez **powolną dyfuzję reagentów**. Podobny układ stosowaliśmy już podczas krystalizacji w żelu krzemionkowym. Układ zbudowany może być w ten sposób, że dwa zbiorniki roztworów reagentów łączone są ze sobą za pomocą kapilary, co powoduje bardzo powolny transport obu substancji do obszaru, w którym mogą ze sobą reagować. Mały stopień przesylenia roztworu produktem reakcji w obszarze kontaktu obu reagentów powoduje czasami uzyskanie dobrej jakości monokryształów, których otrzymanie innymi sposobami byłoby bardzo trudne. W przypadku, gdy jeden z reagentów jest lotny można użyć zestawu do krystalizacji przez dyfuzję par rozpuszczalnika.



Uwaga: W przypadku trudności ze znalezieniem rozpuszczalnika do krystalizacji substancji (zwłaszcza poprzez zmianę temperatury) należy spróbować mieszaniny kilku cieczy. Zmiana natury rozpuszczalnika może mieć bardzo istotny wpływ na pokrój, czy wielkość otrzymanych kryształów ponieważ wielkości mające wpływ na wzrost kryształów takie jak gęstość, lepkość, stała dielektryczna czy zdolności kompleksujące mogą być dla mieszanin w sposób kontrolowany dostosowywane do określonych, żądanych warunków.

### **Materiały i sprzęt:**

Zlewki, mały eksykator, probówki z zamknięciem, naczynia Szlenka z bocznym odgałęzieniem, linia próżniowo-azotowa

Rozpuszczalniki: heksan, toluen, propanol-2, acetonitryl, tetrahydrofuran, substancja do rekrystalizacji – wg zaleceń prowadzącego

**Wykonanie:**

1. Sprawdzić rozpuszczalność substancji w powyższych rozpuszczalnikach. Używamy do tego jak najmniejszych ilości substancji. Zaproponować sposób przeprowadzenia krystalizacji dla tej substancji posługując się tablicami gęstości.
2. Nastawić układ do krystalizacji poprzez nawarstwienie cieczy, dyfuzję par oraz odparowanie rozpuszczalnika.

**Zadania:**

Z powierzonej substancji otrzymać możliwie duże monokryształy. Ocenić, która z zastosowanych metod dała najlepsze wyniki w zadanym przypadku.