



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه شیمی

آزمایشگاه کریستالوگرافی اشعه ی X

یادداشت آموزشی - کاربردی (۱)

"رشد کریستال مناسب جهت تعیین ساختار ماده با اشعه ی X"

"Growing crystals suitable for X-ray structure determination"

حمید رضا خواصی

مرداد ماه ۱۳۸۵

هر شیمیستی ضرورت نو بلور کردن را به عنوان یک روش خالص سازی می‌داند . آنچه که کمتر آگاهی از آن موجود است این است که نو بلور کردن یک راه برای تشکیل کریستال های با کیفیت مناسب جهت آزمایش پراش اشعه ایکس است. هدف یادداشت کاربردی حاضر بررسی مختصر راهکارهای متفاوت ولی رایج، جهت حصول تک کریستال های مناسب برای مطالعات پراش اشعه ایکس است.

باید دانست که کیفیت اطلاعات جمع آوری شده از یک آزمایش پراش اشعه ایکس به شدت از کیفیت کریستال انتخاب شده تاثیر پذیر است. اثرات خوب نبودن کریستال در جمع آوری اطلاعات، حل ساختار و پالایش تا آن حد مهم است که درانتشار و گزارش چنین ساختارهایی باید تردید کرد. چنانچه تک بلور رشد داده شده از نظر کیفیت مناسب نباشد جمع آوری اطلاعات و حل ساختار نه مشکل که غیر ممکن خواهد بود.

واژه نو بلور کردن دو معنی متفاوت دارد. در سنتز و خالص سازی ترکیبات، هدف پیشینه کردن خلوص و افزایش راندمان است. در این روش، مواد عموماً به سرعت رسوب می کنند که منجر به تشکیل محصول میکرو کریستالی (microcrystalline) و یا بی شکل (amorphous) می گردد که برای مطالعات پراش تک بلور بی ارزشند. برای کارهای پراش سنجی، موضوع اصلی یافتن تعدادی از کریستال های نسبتاً بزرگ از تک بلورها می باشد. برای تشکیل چنین کریستال هایی عموماً به خلوص بالا نیاز است. از آنجایی که کریستال ها باید به آرامی تشکیل گردند، ممکن است جهت رشد آنها از چندین دقیقه تا چندین ماه نیاز باشد که بستگی به نوع سیستم دارد.

۲- هدف

هدف از رشد یک کریستال برای آزمایش پراش اشعه X ، رشد تک بلور با سایز مناسب و کیفیت مطلوب می باشد. سایز معمول برای یک کریستال بین 0.3 تا 0.4 میلی متر حداقل در دو بعد از سه بعد است. کریستال های بزرگتر از این اندازه در صورت امکان می توانند بریده شوند تا به سایز

مناسب در آیند. البته بسیاری از ساختارهای تعیین شده در گزارش های علمی در فقدان چنین سائیزی از کریستال انجام گرفته اند که البته هر کدام با مشکلات خاص خود همراه بوده اند.

۳- ملاحظات عمومی

قبل از اینکه رشد کریستال را آغاز نمایید، به بر داشتن و خارج کردن کریستال از درون ظرف پس از رشد فکر کنید. مثلاً بدانید که انتخاب و خارج کردن یک کریستال مناسب از درون بک بالن ۲۵۰ میلی لیتری اگر چه غیر ممکن نیست ولی بسیار سخت و عذاب آور است. ظرف های با دهانه تنگ تر از تنه ظرف هم ایجاد اشکال می کنند.

۳-۱- محل و وسایل کریستال گیری

الف- محلی را برای رشد کریستال انتخاب می کنید باید مسطح، بدون گرد و غبار و بدون لرزش باشد. از منابع ایجاد کننده لرزش مثل هود و یا پمپ خلا دوری کنید. مکان انتخابی نباید از نظر نور و حرارت متغیر باشد. مثلاً در محلی که روزها نور خورشید بر آن بتابد و شبها تاریک باشد اجتناب کنید.

ب- محل را کاملاً تمیز کنید. سعی نمایید منابع ایجاد کننده آلودگی و گرد و غبار را حذف کنید. به ویژه مواد شیمیایی پودری را از کنار محل دور نمایید.

ج- نزدیک محل مذکور هرگز مواد پودری را توزین نکنید.

د- عموماً بهترین ظرف برای رشد بلور، لوله‌های ۱۰ میلی لیتری NMR است. یکی از دلایل آن این است که این ظرف‌ها از درون بسیار پولیش شده‌اند و لذا محل‌های هسته زایی درون آنها بسیار کم است.

ه- تمام ظروف شیشه‌ای مورد استفاده را با دقت تمیز کنید. برای اینکار از محلول صابونی بسیار رقیق استفاده کنید و به شدت شستشو دهید.

و- از ظروف شیشه‌ای کهنه استفاده نکنید.

ز- حتماً محلول‌های تهیه شده و حلال‌ها را با استفاده از یک لامپ قوی واری ورسی کنید تا از عدم وجود ذرات معلق درون آنها مطمئن شوید.

ح- ظرف رشد کریستال را در جایی و به صورتی قرار دهید که بدون دست زدن به آن و تکان دادن آن بتوانید وضعیت محتویات درون آن و رشد کریستال را ببینید (در صورت تمایل و نیاز).

ط- اگر ظرف را درون یخچال گذاشته اید باید از باز و بسته شدن در یخچال به طور مداوم جلوگیری کنید (از یخچال اختصاصی استفاده کنید!).

۳-۲- حلال‌ها و محلول‌های رشد کریستال

الف- حلال‌های مورد استفاده باید با خلوص بسیار بالا تهیه گردند.

ب- ظرف نگهداری حلال‌های مورد استفاده را باید تمیز نگهداشت.

ج- ترکیباتی که قرار است رشد داده شوند باید بسیار خالص باشند.

تذکره- کریستالی که از درون یک محلول شامل ناخالصی رشد می‌یابد دارای این مشکل است که رشد مجدد آن بدلیل تغییر شرایط توسط کس دیگری ممکن است به نتایج یکسان نینجامد. آیا شما مایلید اطلاعات حاصل از چنین کریستالی را در مجلات علمی گزارش کنید؟

د- اگر شما در انتخاب یون همراه آزادید، آنی را انتخاب کنید که از نظر سایز در حدود یون اصلی باشد. البته در انتخاب یون همراه دقت کنید چرا که ممکن است با ترکیب اصلی واکنش دهد (مثلاً عموماً از ClO_4^- اجتناب می‌شود).

ه- در انتخاب نوع حلال دقت کنید بعضی از حلال‌ها ممکن است با ترکیب شما واکنش دهد. مثلاً CH_2Cl_2 عموماً برای ترکیبات Cu^+ استفاده نمی‌گردد چرا که یون Cl^- توسط مس جذب می‌شود.

و- بسیاری از کریستال‌ها وقتی که از حلال مادر که در آن رشد کرده‌اند بیرون آورده می‌شوند، حلال را از دست می‌دهند. این کریستال‌ها وقتی بر روی دستگاه قرار داده می‌شوند هیچ راهی نیست که بتوان فهمید که کریستال اصلی نا مناسب است یا اینکه پراش ضعیف بدلیل از دست دادن حلال است. به همین دلیل اکیداً توصیه می‌شود که کریستال‌ها را تحت همان حلال مادر برای آنالیز تحویل دهید. این مسئله برای کریستال‌هایی که در حلال‌های کلر دار رشد کرده‌اند مهم تر است.

۳-۳- فاکتورهای موثر در رشد کریستال

فاکتورهایی که رشد کریستال را تحت تاثیر قرار می‌دهند عبارتند از: انحلال پذیری ترکیب در حلال انتخاب شده برای نو بلور سازی، تعداد موقعیت‌های هسته زایی، وضعیت مکانیکی سیستم و زمان.

حلال: وقتی انحلال پذیری حل شونده در حلال بسیار زیاد باشد و به هر میزانی حل گردد عموماً سایز کریستال ها کوچک خواهد بود.

هسته زایی: تعداد مراکز کمتر منجر به رشد بیشتر کریستال ها و بزرگتر شدن سایز هر کدام می گردد.

وضعیت مکانیکی سیستم: بر هم خوردن مکانیکی زیاد ظرف کریستال گیری منجر به تشکیل کریستالهای با سایز کوچک می گردد. لذا باید برای رشد کریستال کمترین میزان تکان خوردن ظرف را داشت.

زمان: عموماً کریستالهایی که با شکیبایی بیشتری حاصل می گردند بهترند. البته ذات هر ترکیب نیز در زمان لازم برای ایجاد کریستال دخالت دارد.

۴- تکنیک های رشد بلور

رشد دادن کریستال یک هنر است و عوامل بسیاری در این زمینه دارای اهمیت هستند. مواردی که در ادامه توضیح داده شده اند روش های رایج در رشد دادن کریستال ها می باشند که به وفور استفاده شده اند. روشی که از این بین انتخاب می گردد البته به خواص شیمیایی وابسته است. روش های عمده رشد کریستال عبارتند از:

- Slow evaporation (تبخیر آرام)
- Slow cooling (سرد کردن آرام)
- Variation on slow evaporation and cooling (تغییر در روش های تبخیر آرام و سرد کردن آرام)
- Solvent diffusion (layering technique) (نفوذحلال - تکنیک لایه ای)
- Reactant diffusion (نفوذ واکنشگر)

- Concentration (تغلیظ)
- Convection (همرفت)
- Seed Crystals (کریستال های دانه ای)
- Co-crystallants (کمک کریستال کننده ها)
- Counter ions (یون های همراه)
- Sublimation (تصعید)
- Ionization of neutral compounds

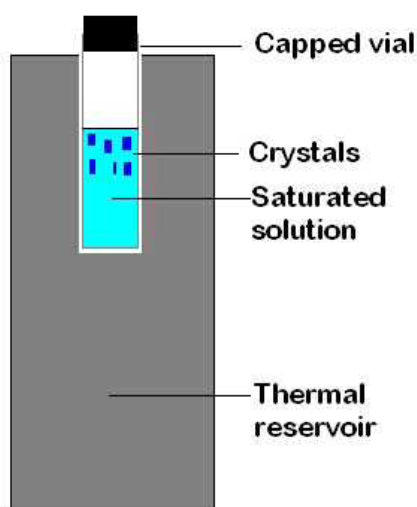
در ادامه هر کدام از روش های فوق به اختصار توضیح داده می شود.

۴-۱- تبخیر آرام (Slow evaporation)

این روش ساده ترین راه برای رشد کریستال است و بیشتر برای ترکیباتی است که به شرایط محیط آزمایشگاه حساسیتی ندارند. برای استفاده از این روش، یک محلول از ترکیب در یک حلال مناسب تهیه نمایید. محلول باید اشباع یا تقریباً اشباع باشد. این محلول را به یک ظرف شیشه ای درب دار رشد کریستال انتقال دهید. درب این ظرف را نباید کاملاً محکم کرد به طوری که راه نفوذ داشته باشد. می توان به جای درب از یک ورقه نازک آلومینیومی که در آن چند سوراخ ایجاد شده استفاده نمود. این روش وقتی بهترین روش است که مقادیر کافی از ماده برای درست کردن یک محلول اشباع حداقل چند میلی لیتری در دسترس باشد. رها کردن مجموعه برای مدتی منجر به رشد کریستال خواهد شد.

۴-۲- سرد کردن آرام (Slow cooling)

این روش برای سیستم‌های حلال- حل شونده‌ای خوب است که از انحلال پذیری متوسطی برخوردارند و نقطه‌ی جوش حلال کمتر از 100°C است. برای استفاده از این روش، یک محلول اشباع از ترکیب را در حالیکه حلال تا حد نقطه‌ی جوشش داغ شده تهیه نمایید. این محلول را به یک لوله آزمایش تمیز در دار انتقال دهید. این مجموعه را درون یک فلاسک دوار که شامل آب تقریباً 98°C است وارد کنید. سطح آب درون دوار باید در حدی باشد که از سطح حلال درون لوله‌ی آزمایش بالاتر باشد ولی از ارتفاع لوله‌ی آزمایش کمتر باشد. درب فلاسک دوار را ببندید و برای مدتی رها کنید.



Crystal growth by controlled cooling

شکل (۱) رشد کریستال با سرد کردن کنترل شده

راه ساده تری که برای استفاده از روش سرد کردن آرام وجود دارد این است که یک محلول فوق اشباع با استفاده از یک هات پلیت ایجاد کنید. وقتی که این محلول ایجاد شد آن را از روی هات

پلیت بر ندراید و بر عکس هات پلیت را خاموش کنید و اجازه دهید که محلول و هات پلیت همزمان و با هم سرد شوند. این روش باعث ایجاد کریستال می‌گردد. با حرارت دادن مجدد محلول شما می‌توانید مجدداً کریستالها - ولی نه همه آنها - را حل کنید. سرد کردن مجدد آنها - با خاموش کردن هات پلیت و بدون بر داشتن محلول اشباع- منجر به ایجاد کریستال های بهتری خواهد شد و البته بزرگتر. نکته دیگر اینکه این سرد کردن آرام می‌تواند با قرار دادن یک محلول اشباع تهیه شده در محیط سرد مثل یخچال یا فریزر انجام گردد.

۳-۴- تغییر در روش های تبخیر آرام و سرد کردن آرام (Variations on slow evaporation and cooling)

چنانچه دو روش فوق، تبخیر آرام و سرد کردن آرام، برای ایجاد کریستالهای مناسب مفید نبود، می‌توان تکنیک‌های فوق را برای حلال های دو جزئی و حتی سه جزئی تعمیم داد. نوع حلال و نسبت به کار رفته از آنها مستلزم تلاش ها و انتخابهای متفاوت از جانب شما است.

۴-۴- نفوذ بخار (Vapor diffusion)

این روش برای زمانی که فقط چند میلی گرم از ماده در دسترس است مناسب می‌باشد. یک محلول از ماده در حلالی مناسب تهیه کنید و درون یک لوله آزمایش بریزید. حلال دوم را درون یک بشر ریخته و لوله آزمایش شامل حلال اول را درون بشر بگذارید و در بشر را محکم ببندید. البته در لوله آزمایش را باید با یک ورقه آلومینیومی یا پارا فیلم بست و درون آن حفره‌هایی ایجاد نمود. حلال دوم را باید طوری انتخاب کرد که در حلال اول کم محلول باشد. نفوذ آرام حلال دوم به درون لوله آزمایش و حلال اول منجر به تشکیل کریستال های مناسب می‌گردد. برای کند کردن تشکیل کریستالها

می توان کل مجموعه را درون یخچال قرار داد. با توجه به گزارشات علمی زوج حلال های زیر بسیار

مفید بوده اند:

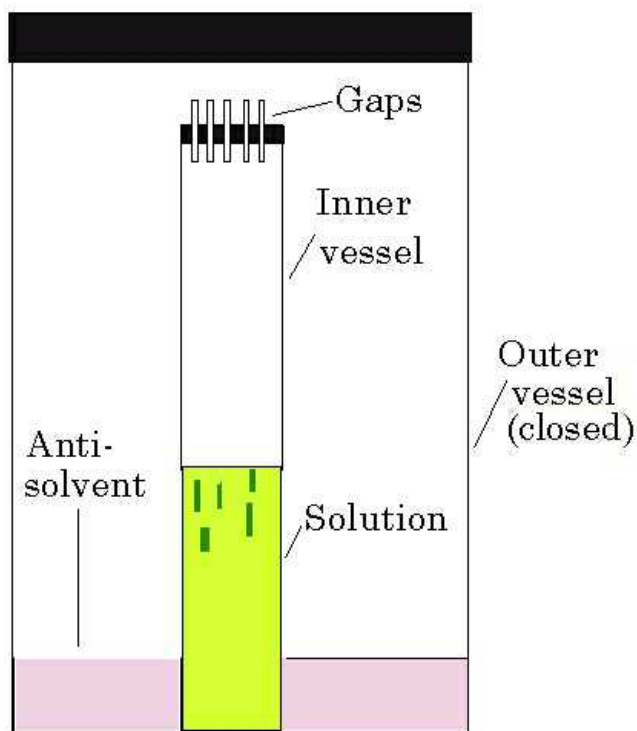
CH_2Cl_2 / ether or pentane
toluene / ether or pentane
 CHCl_3 / n-heptane
THF / ether or pentane
water / methanol

در استفاده از این روش که بعضاً تقطیر ایزوترمال (isothermal distillation) هم نامیده

می شود، می توان به جای لوله آزمایش از لوله ۱۰ میلی لیتری NMR - مخصوصاً وقتی مقدار کم باشد -

سود برد. در این صورت حجم حلال دوم را - ظرف دوم را کوچکتر و باریکتر انتخاب کنید - تقریباً ۵

برابر حجم حلال اول انتخاب کنید.

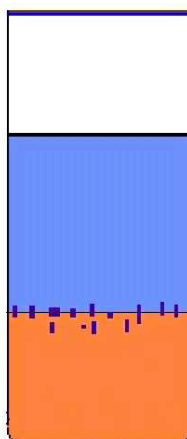


شکل ۲- رشد حلال به روش نفوذ بخار

۴-۵- نفوذ حلال (Solvent diffusion)

این روش وقتی که مقدار ماده کم است - در حد میلی گرم - و حساسیتی به شرایط آزمایشگاهی (هوا و رطوبت) وجود ندارد مفید است. حل شونده را در حلال اول حل نموده و به یک لوله آزمایش انتقال دهید و به آرامی حلال دوم را به لوله اضافه نمایید طوری که با حلال اول یک سیستم دو فازی تشکیل دهد. این کار وقتی انجام پذیر است که اولاً دانسیته حلال دوم از حلال اول کمتر باشد و ثانیاً در اضافه کردن حلال دوم بسیار دقت شود. تجربه نشان داده است که بهتر است حلال دوم با استفاده از یک سرنگ و آرام و آرام از طریق دیواره لوله افزوده گردد. اگر دیواره لوله باریکتر باشد ایجاد لایه جدا کننده دو حلال راحت تر صورت می گیرد.

لوله های NMR برای این منظور بسیار مناسبند. زوج حلال های متفاوتی را می توان انتخاب نمود ولی زوج حلال $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ ، یکی از بهترین ها است البته اگر ماده در دی اتیل اتر محلول نباشد.



شکل ۳- رشد کریستال توسط نفوذ حلال

۴-۶- نفوذ واکنشگر ها (Reactant diffusion)

بعضاً این امکان وجود دارد که سنتز و رشد کریستالها همزمان صورت گیرد. در حالت ایده آل کریستالها به آرامی پس از اختلاط مواد اولیه حاصل می گردند ولی سرعت انجام واکنش بعضاً زیاد است و لذا کریستال ها ریز و با کیفیت نا مطلوب تشکیل می شوند. اگر سرعت واکنش بتواند با افزایش آرام واکنشگر دوم کنترل گردد، انجام آن یک راه مناسب به شمار می رود. در غیر این صورت در استفاده از این روش، باید از یک کنترل کننده سرعت و یک سد نیمه تراوا بین دو واکنشگر استفاده نمود - مثل غشا، سیتر و یا یک مایع خنثی بین دو واکنشگر مثل نوزل- یا اینکه بر روی واکنشگر اول که در ته لوله قرار گرفته است یک حلال اضافه کرد به طوری که دو واکنشگر به آرامی در آن انحلال پذیر باشند. سپس بر این حلال واکنشگر دوم را اضافه نمود.

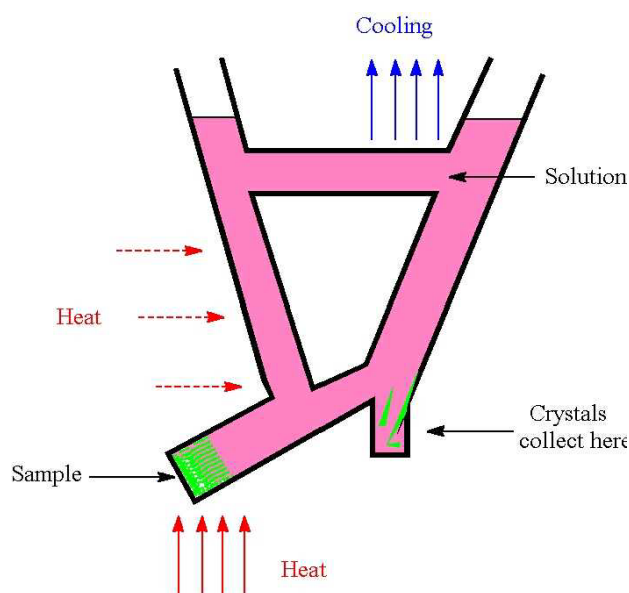
۴-۷- تغلیظ (Concentration)

اگر حجم یک محلول کاهش یابد - مثلاً با تبخیر حلال- غلظت آن افزایش یافته و کریستال آرام آرام رشد می کنند. وقتی که از حلال های چند جزئی استفاده شود با تبخیر حلال سبکتر مجموعه حلال باقیمانده سنگین تر شده و انحلال پذیری حل شونده کم می گردد. سرعت تبخیر می تواند به روش های مختلفی کنترل شود مثلاً با کم کردن حرارت یا تنگ کردن راه خروجی ظرف.

۴-۸- همرفت (Convection)

یکی از راههای تلاش برای رشد کریستال توسط روش همرفت، ایجاد یک گرادیان گرمایی در ظرف رشد کریستال است. ایده ای که در پشت این روش نهفته است این است که محلول در بخش

گرم شده اشباع می‌گردد و سپس به ناحیه سردتر انتقال می‌یابد، جایی که هسته‌زایی و رشد کریستال اتفاق می‌افتد. برای ایجاد جریان همرفت یا باید عمل گرم کردن منطقه‌ای را انجام داد یا سرد کردن منطقه‌ای. میزان شدت جریان همرفت تابعی از گرادیان گرمایی در طول ظرف است. قابل توجه است که اگر گرادیان گرمایی بسیار بزرگ باشد یا همرفت بسیار سریع باشد رشد کریستال اتفاق نمی‌افتد. در شکل ۴ یک وسیله طراحی شده برای ایجاد همرفت نمایش داده شده است.



شکل ۴ - وسیله‌ای برای رشد کریستال توسط روش همرفت

راه ساده‌تر دیگری که برای روش همرفت وجود دارد به این صورت است. ۴ میلی لیتر محلول از ترکیب مورد نظر تهیه کنید به طوری که ماده مورد نظر در حلال انتخابی کم محلول باشد. طوری به این محلول ماده مورد نظر را مجدداً اضافه کنید که مقداری از ماده حل نشده باقی بماند. کل مجموعه - محلول و ماده باقیمانده ته ظرف - را به درون یک لوله NMR پنج میلی لیتری منتقل کنید و آن را درون یک لوله سانتی‌فیوژ قرار دهید. البته درب لوله NMR را حتماً باید کاملاً ببندید. لوله را سانتی‌فیوژ کنید

تا مطمئن شوید که همه ماده حل نشده در ته لوله جمع شده است. از سوی دیگر یک ظرف شیشه‌ای حاوی روغن را بر روی یک هات پلیت قرار دهید. یک سنجاق کاغذ را درون روغن بیندازید تا برای هم زدن روغن مورد استفاده قرار گیرد. لوله NMR محتوی ماده را طوری درون روغن قرار دهید که تقریباً $3/4$ آن درون روغن باشد و با سطح روغن زاویه تقریباً 45° درجه داشته باشد. به آرامی درجه حرارت روغن را بالا ببرید در حالی که روغن را به هم می‌زنید. البته درجه حرارت را زیاد نباید بالا برد. گرادیان حرارتی بین انتهای سرد لوله و گرم لوله نباید زیاد باشد. در این حالت کریستالها در بخش بالایی و سرد لوله تشکیل خواهند شد.

۹-۴- کریستال‌های دانه‌ای (Seed crystals)

بعضی مواقع کریستاله کردن ترکیب، کریستال‌هایی را می‌دهد که اگر چه از نظر کیفیت بسیار خوب هستند ولی جهت آنالیز ساختار بسیار کوچک هستند و سایز مناسبی ندارند. تعدادی از این کریستال‌های کوچک می‌توانند به عنوان یک دانه برای رشد کریستالها در یک محلول اشباع گرم از ترکیب عمل کنند. لذا اینها را می‌توان در یک محلول گرم و اشباع از ترکیب اصلی قرار داد و اجازه داد کل مجموعه سرد شود. البته باید ظرفی که برای اینکار انتخاب می‌شود بسیار تمیز باشد.

۱۰-۴- کمک کریستاله کننده‌ها (Co-crystallants)

چنانچه کریستال مناسبی را با استفاده از روش‌های قبلی نتوانستید رشد دهید می‌توانید استفاده از کمک کریستاله کننده‌ها را نیز تست کنید. در گزارشات علمی از پیکرات و همین طور از تری فیل فسفین اکساید برای کریستاله کردن ترکیبات آلی که دهنده پروتون هستند استفاده شده است. البته این

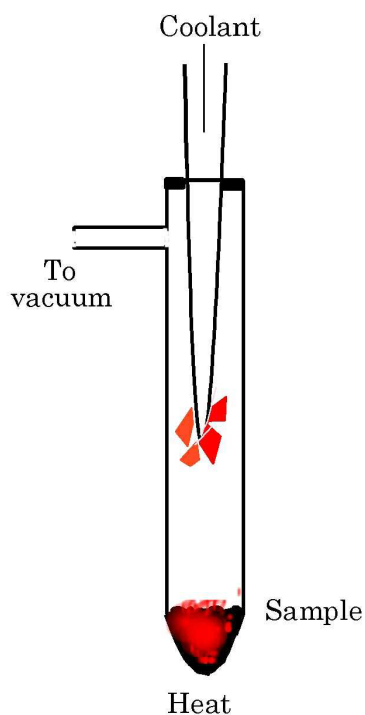
روش برای همه ترکیبات قابل استفاده نیست ولی برای ترکیباتی که از این روش کریستاله شده‌اند نتایج بسیار جالب و اعجاب انگیز بوده است. به طور کلی با استفاده از این مواد بهتر است روش تبخیر آرام را به کار برد اگر چه سایر روش های کریستال گیری نیز با کمک این مواد قابل تست کردن هستند.

۴-۱۱- یون‌های همراه (Counter Ions)

چنانچه ترکیب شما یونی است و با استفاده از روش‌های قبلی موفق به رشد کریستال مناسب نشده‌اید، با استفاده از یک واکنش متاتز یون همراه را عوض کنید. یون‌هایی با سایز مشابه بهتر در حالت جامد متراکم می‌شوند و کریستال‌های بهتری می‌دهند. علاوه بر آن ممکن است با این کار بتوان خواص فیزیکی متفاوتی به ترکیب بخشید. وقتی که یون‌های همراه انتخاب می‌کنید از یون‌هایی که گروه‌های غیر سخت و قابل انعطاف دارند - نظیر تترا بوتیل آمونیم - پرهیز کنید. یون‌هایی انتخاب کنید که انعطاف پذیری کمی دارند.

۴-۱۲- تصعید (Sublimation)

آرایش وسایل برای استفاده از این روش ساده بوده و در شکل ۵ نمایش داده شده است. ماده درون یک ظرف بسته با لوله جانبی متصل به پمپ خلا ریخته می‌شود. در صورت نیاز می‌توان بخشی از لوله که ماده درون آن قرار دارد را توسط یک ظرف روغن حرارت داد. البته حرارت هرچه کمتر باشد منجر به رشد بهتر و با کیفیت تر کریستال ها می‌گردد. لوله درونی این لوله باید به سیستم سرد کننده متصل باشد. جدار خارجی این لوله مطابق شکل محل رشد کریستال ها خواهد بود.



شکل ۵- استفاده از تصعید برای رشد کریستال بدون استفاده از حلال

۴-۱۳- یونیزه کردن ترکیبات خنثی (Ioinization of neutral compounds)

چنانچه ترکیب شما خنثی است ولی شامل گروههای دهنده یا گیرنده پروتون است بهترین

کریستالها از این ترکیب وقتی رشد می کنند که ترکیب را پروتونه یا دیپروتونه کرده باشید . ترکیب یونی

شده شما از آن جهت که امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بهتری دارد می تواند کریستال با کیفیت

بالتری ایجاد کند.

به طور کلی نمی توان بهترین روش را برای رشد کریستال شما پیشنهاد کرد ولی روشی را که فکر می کنید بهتر است انتخاب کنید و تلاش نمایید. اگر ترکیب را به طور کامل خالص نکردید حتماً آن را قبل از تلاش برای رشد خالص نمایید. چنانچه فکر می کنید ترکیب شما کاملاً خالص است و از تکنیک رشد کریستال مناسبی حاصل نشده است، حلال یا روش را عوض کنید در کریستال گیری شکیباً باشید. با امید به اینکه این یادداشت آموزشی - کاربردی در جهت رشد کریستال برای شما مفید واقع شود. لطفاً نظرات و پیشنهادات خود را به آدرس زیر e-mail کنید:

h-khavasi@sbu.ac.ir