



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ
ХИЛЕНДАРСКИ”

 Химически Факултет

Катедра Органична химия

ДИПЛОМНА РАБОТА

за получаване на образователно-квалификационна степен „Бакалавър“

на тема:

СИНТЕЗ, КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА
ПИРИДИНИЕВА СОЛ С ПОТЕНЦИАЛНО ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО ПРОТОНЕН
ПРОВОДНИК

Дипломант: Гергана Станиславова Барекова

Специалност: Медицинска химия

Фак. № 2105571034

Научни ръководители:

доц. д-р Мина Михайлова Тодорова

доц. д-р Димитър Николаев Петров

Научен консултант:

доц. д-р Стоянка Николова

Пловдив

2025 година

СЪДЪРЖАНИЕ

I. УВОД	4
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	6
III. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР	7
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	26
V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ	34
VI. ИЗВОДИ	36
VII. ПРЕДСТАВЯНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ДИПЛОМНАТА РАБОТА	37
VIII. ЛИТЕРАТУРА	38



Резултатите от дипломната работа са разработени под ръководството на *Jiri Plocek* от Института по неорганична химия към Чешката академия на науките и *David Havlíček* от катедрата по Неорганична химия на Факултета по природни науки към Карловия университет в Прага, Чехия по програма Еразъм.



I. УВОД

Протонната проводимост играе ключова роля във важни процеси, като фотосинтезата в зелените растения и производството на електричество във водородните горивни клетки. Водородните горивни клетки използват водород и кислород за създаване на електричество, като страничните продукти, са само вода и топлина. Те са нов вид енергиен източник за транспорта, индустрията и жилищните сгради, като осигуряват дългосрочно съхранение на водородна енергия. Тези системи представляват електрохимични генератори или безмашинна технология за директно преобразуване на химическата енергия на чистото водородно горивото в електричество, без движещи се части. Характеризират се с висока енергийна ефективност, надеждност, почти пълна липса на вредни емисии и безшумност. Следователно това е една от най-обещаващите технологии за разпределено енергопроизводство. Основен елемент на водородната горивна клетка е електролитната мембрана, която се получава от органични вещества имащи висока протонна проводимост. Основно изискване към този тип мембрани е висока химическа и електрохимическа стабилност.

Необходимостта от катион-проводими сепараторни материали за промишлената хлор-алкална електролиза стимулира развитието на химически устойчиви катионно-обменни мембрани в края на 60-те години на миналия век. Тези мембрани също са добри протонни проводници в тяхната хидратирана протонна форма. Полимерът NAFION, имащ перфлуориран скелет и странични вериги, завършващи със силно киселинни $-\text{SO}_3\text{H}$ групи, е основен продукт в технологията за производство на такива мембрани.

Протонните проводници се използват и в други отрасли като потенциометрични датчици за водород, за анализ на газообразни смеси или като високо-температурни сензори за алкани и алкохоли.

Поради различните области на приложение, през последните години явленията обуславящи транспорта на протони (H^+) са изследвани широко и в различни аспекти от различни групи учени по целия свят [1]. Протонните проводници са електролити в които носителите на заряда са H^+ . Обикновено те са твърди вещества като най-често срещани техни представители са полимерите, различни видове керамични материали (оксиди, хидроксиди, апатити) и съединения на оксо киселини като H_2SO_4 и H_3PO_4 с органични молекули. От последната група вещества, с интересни свойства и добра протонна проводимост се отличават кристалните фосфати и хидрогенфосфати на хетероциклени бази, пиразоли и имидазоли.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на дипломната работа е да се получи кватернерна амониева сол на 5-етил-2-метилпиридина с подходящ анион с потенциална протонна проводимост. За изпълнението на целта е необходимо да се решат следните задачи.

1. Да се получи 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат.
2. Съединението да се охарактеризира чрез спектрални методи за анализ – ЯМР и ИЧ спектроскопия.
3. Да се отгледат монокристали от съединението и да се определи молекулната структура.

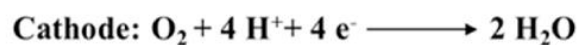
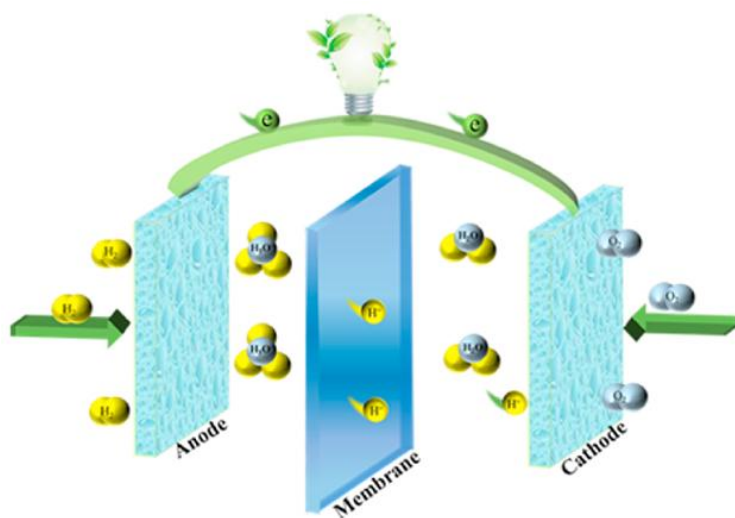
III. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

III.1. ПРОТОННА ПРОВОДИМОСТ

Съхраняването на излишъци от възобновяема енергия е едно от предизвикателства в днешно време, за да се осигури неограничено электроснабдяване с устойчиви енергийни източници. Поради ограничения капацитет за съхранение на акумулаторите (т.е. литиево-йонните батерии) са необходими алтернативни стратегии за мащабни приложения [1].

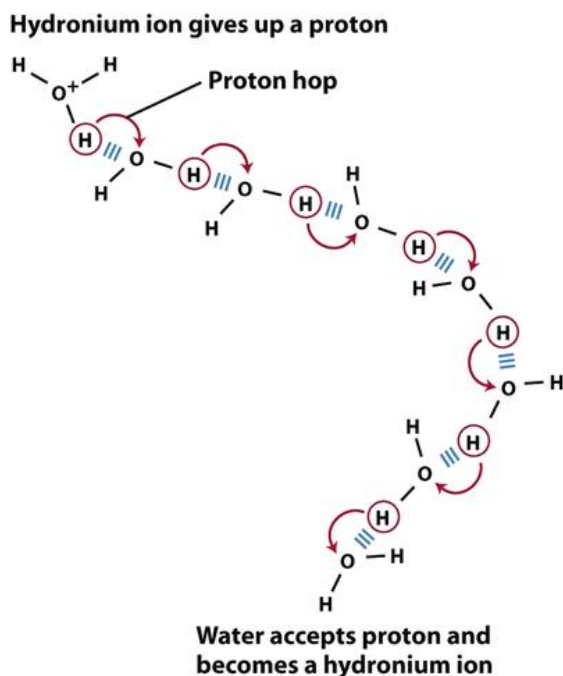
Горивната клетка е екологично чиста и високоефективна енергийна технология, която може директно да преобразува химическата енергия на горивото в електрическа енергия и е съставена основно от анод, катод и електролит.

Според различни критерии за класификация горивните клетки могат да бъдат разделени на много видове. Въз основа на материалите за електролитни мембрани горивните клетки могат да бъдат разделени на шест категории: горивни клетки с протонно-обменна мембрана (PEMFC), горивни клетки с анионно-обменна мембрана (AEMFC), горивни клетки с разтопен карбонат (MCFC), горивни клетки с фосфорна киселина (PAFC), горивни клетки с твърд оксид (SOFC) и горивни клетки с директен метанол (DMFC) [2-4]. В сравнение с други устройства за преобразуване на енергия [5-8] PEMFC притежават изключителни свойства, като висока ефективност при широк температурен диапазон, компактна конструкция, устойчива работа при широка плътност на тока, дълъг живот, бърза работа [9]. Поради това PEMFC се считат за една от най-обещаващите електрохимични технологии за устойчиво производство на електроенергия в целия свят. Мембраните за обмен на протони (PEM) са от изключителен интерес заради основната си роля във високотемпературните горивни клетки с мембранна протонна обмяна (HT-PEMFC) [10]. Основният принцип на работа на PEMFC е показан на фигура 1.



Фигура 1. Диаграма на PEMFC

За протонната проводимост наличието на вода е важно изискване. Високата подвижност на протоните във вода е общоизвестно явление, което се описва от механизма на Гротус [11-20], фигура 2.



Фигура 2. Схематично представяне на механизма на Гротус [21]

Механизмът на Гротус е предложен от Кристиан Гротус през 1806 г., за да обясни високата електропроводимост на водата и някои киселинни разтвори. Той описва специфичен „скоков“ механизъм на пренасяне на протони, а не преместване на реални H⁺ йони. Това се осъществява чрез едновременното образуване и разкъсване на водородни връзки като протоните извършват подобна на скачане, миграция през еднопосочна верига от водородни връзки. Киселинните групи могат да подпомогнат подвижността на протоните чрез увеличаване на преноса на къси разстояния на хидроксониеви йони (H₃O⁺). Ludena и съавтори описват този механизъм в протонно-проводими полимери [22,23].

Приложимостта на проводимите материали не се ограничава до мембрани в електрохимични клетки. Приложението им в органични полеви транзистори (OFET) също е доказано. От друга страна, обезсоляването на солена вода е в центъра на вниманието на съвременните изследвания поради

по-малкото източници на питейна вода и прогресивното замърсяване на подпочвените води. Всички тези приложения биха могли да се обезпечат с протонно- и йоннопроводими мембрани.

III.2. РЕНТГЕНОСТРУКТУРЕН АНАЛИЗ

III.2.1. ПОНЯТИЕ ЗА КРИСТАЛНА СТРУКТУРА. КРИСТАЛНА РЕШЕТКА. СИМЕТРИЯ ПРИ КРИСТАЛИТЕ.

Известно е, че материята съществува в три основни агрегатни състояния: газ, течност и твърдо вещество. По-голямата част от твърдите вещества имат кристална структура, т.е. те се характеризират с строга периодичност в подреждането на градивните частици в кристала – атоми, молекули или йони. Кристални са минералите, които изграждат различните скали и руди, скъпоценните камъни, металите, керамиката, лазерите, някои лекарства, интегралните схеми, NaCl и много други. В живата природа, от кристални вещества са изградени черупките и скелетите при някои животни, а някои заболявания, като подагра, се дължат също на натрупването на вещества с кристален строеж в организма на човека. Науката, която изучава образуването, строежа и свойствата на кристалите се нарича *кристалография*. Думата „кристал“ произхожда от гръцката „*κρύσταλλος*“ и означава „лед“. Древните гърци са наричали прозрачния кварц „планински кристал“, тъй като са смятали, че той се образува подобно на леда при ниски температури. Дълго време понятието „кристал“ се е свързвало с представата за чисто и прозрачно тяло. В последствие изследователите започват да наричат кристали и твърдите вещества с правилна външна форма и започват да изучават тяхната геометрия. В средата на миналия век кристалографията се развива предимно като наука за външните форми на кристалите. Развитието на експерименталните и теоретични методи на физиката и химията, обаче, доведе до разкриване на

сложния вътрешен строеж на кристалите и до по-детайлното изучаване на техните свойства и начини за получаване. Установява се, че те са изградени от правилно и закономерно подредени градивни частици и че това тримерно подреждане следва точно определени периодични закони. За разлика от газовете, течностите и аморфните твърди вещества, за които е характерна т.нар. близка подреденост отнасяща се за случайно разположени градивни елементи, единствено при кристалите съществува и далечна подреденост, което показва, че във всяка точка на кристала съществува съвършено еднакво обкръжение. Основни свойства на кристалите са тяхната анизотропност, еднородност и способност да се самоограждат с плоски стени. Свойството на кристалите да проявяват различни физични свойства като твърдост, цепителност, електрическо съпротивление и прозрачност по различен начин и в различно направление се нарича анизотропия. Еднородността, от своя страна, се дължи на закономерното подреждане на градивните частици, което определя еднаквост в състава и строежа във всички части на кристала. Способността на кристалите да се самоограничават с кристални стени се дължи на различната им скорост на нарастване в различни посоки при определени условия. Ако къс кристал от дадено вещество се постави в преситен разтвор от съответното вещество, след време то ще се ограда с плоски стени и ще се получи многостенна геометрична форма, която е характерна само за това вещество. Едно и също вещество при различни условия на кристализация може да образува различни по форма кристали. Следователно кристалите са предимно твърди тела, които се самоограждат с плоски стени в резултат на закономерното подреждане на молекулите, атомите и йоните по трите направления в пространството x , y , z . Стените на кристалите се пресичат в ребра или ръбове, а ръбовете – във върхове. В кристалографията, стените, ребрата и върховете са известни още и като ограничителни елементи на

кристалите. Броят на ограничителните елементи е свързан с равенството на **Ойлер – Декарт**:

$$\text{брой на стените} + \text{брой на върховете} = \text{брой на ръбовете} + 2$$

Независимо от външната форма и големина на кристала **„във всички кристали на определено кристално вещество ъглите между съответстващите стени са постоянни“**. Тази дефиниция изразява същността на първия количествен закон на кристалографията, наречен **закон за постоянството на ръбните ъгли**, който е формулиран за пръв път през 1669 г. от датския лекар Никола Стенон (Нилс Стенсен). Законът за постоянството на ръбните ъгли ни показва, че независимо от голямото разнообразие от форми на кристали от едно и също вещество, ъглите между съответните им стени остават едни и същи при постоянни условия (температура и налягане). Тъй като тези ъгли са характерни за всеки отделен кристал, това ни дава възможност да се определи и самото вещество, без да се прибегва до химични методи, а само чрез сравняване на ъглите на вече познати кристали. Измерването на ръбните ъгли се извършва с помощта на т.нар. гониометри (от гр. гония – ъгъл).

Съществува и клас органични вещества, които образуват така наречените течни кристали. Подредеността на молекулите в тях не е тримерна, както в твърдите кристали, но не е и хаотична, както в течностите и има междинен характер. Течните кристали възникват в определен температурен интервал в прехода от твърд в течен и от течен кристал в изотропна течност. Молекулите на течните кристали имат силно удължена форма и са асиметрични. Те могат да се ориентират под въздействието на външно електрично или магнитно поле, като образуват осева текстура. Течните кристали притежават ценни оптични свойства и намират широко приложение в практиката и технологиите.

Първия етап от изследването на всеки кристал е установяването на вида на кристалната решетка. Кристалната решетка е начин за представяне на периодичното повтаряне на материалните частици и празнините между тях в пространството. Тя се определя от три трансляционни вектора **a**, **b** и **c** и ъглите които се сключват между тях, α , β и γ . Тези величини са известни още и като параметри или константи на решетката. Също така, кристалната решетка може да се определи и като безкрайна съвкупност от точки в пространството, наречени възли, чието разположение се подчинява на определен тримерен периодичен закон – математическа абстракция за изразяване периодичността на решетката. Във всяка кристална структура се открива мотив от градивни частици, който запълва обема на кристала чрез последователното транслиране по направленията на трите вектора **a**, **b** и **c**. Този мотив се нарича елементарна клетка на кристала. Математическото извеждане на възможните типове пространствени решетки е направено от френския физик Огюст Браве през 1848 година. Той доказва съществуването на 14 типа решетки, различаващи се по своята симетрия: 7 примитивни (P – тип) и 7 центрирани. Всички кристали с еднаква симетрия на елементарната клетка образуват една сингония (от гр. „сходноъглие“). Примитивните клетки имат възли само по върховете и имат следните наименования и характеристики, както следва:

1. Триклинна – характеризира се с три различни дължини на трите ръба $a \neq b \neq c$ и три тъпи ъгъла между ръбовете, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.
2. Моноклинна – характеризира се с три различни дължини на трите ръба $a \neq b \neq c$ и само с един тъп ъгъл $\beta > 90^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$.
3. Орторомбична – характеризира се с три различни дължини на трите ръба $a \neq b \neq c$, и три равни ъгъла $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
4. Тетрагонална – има три взаимно перпендикулярни оси от които, двете са равни, а третата е с различна дължина, $a = b \neq c$, , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

5. Кубична – три взаимно перпендикулярни оси с еднакви параметри $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

6. Хексагонална – три еднакви оси, сключващи ъгъл от 120° , лежащи в една и съща равнина и една ос с друга дължина: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

7. Ромбоедрична – $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$.

За разлика от примитивните клетки, центрираните Браве клетки, освен по върховете, в клетката се наблюдават допълнителни възли. Съществуват няколко основни начина за центриране на клетките:

1. Пинакоидално центриране – допълнителни възли се разполагат в центъра на двойка успоредни стени, наречени пинакоиди.

2. Всестенно центриране – допълнителни възли има по всички шест стени на елементарната клетка.

3. Обемно центриране – допълнителен възел има в центъра на клетката, означава се с буквата **I**.

Както вече беше споменато, кристалите са еднородни анизотропни тела, оградени с плоски стени в резултат на триизмерното и периодично подреждане на изграждащите ги частици. Оттам тяхната правилна геометрична форма се явява един от отличителните белези на кристалите. Като геометрични тела кристалите се отличават с известна повторемост на ограничителните елементи при извършване на определени операции. Тази повторемост се нарича **симетрия**. Симетрията е едно от най-важните свойства на материята, като думата има гръцки произход от „συμμετρεῖν – измервам заедно или съразмерие“. Геометричните премествания, които водят до повтарянето на един и същ елемент, се наричат операции на симетрия. Всяка симетрична операция се извършва чрез определен геометричен елемент, известен като

елемент на симетрия. За кристалите са характерни три типа елементи на кристалната симетрия: равнини на симетрия, оси и център на симетрия. Различават се и три основни вида симетрични операции:

- ❖ Огледално отражение (оглеждане в равнина);
- ❖ Ротация (въртене);
- ❖ Инверсия (оглеждане в точка).

Равнина на симетрия (P) е мислена огледална плоскост, разделяща кристала на две еднакви половини, които се отнасят помежду си, както предмет със своя огледален образ. **Ос на симетрия (G)** е мислена права, минаваща през средата на кристала при завъртането около която на 360° през равни ъглови интервали еднаквите ограничителни елементи идват няколко пъти (n) в едно и също положение. Осите на симетрия могат да минават през върховете на кристала, средите на ребрата и центровете на стените или да са перпендикулярни на последните. Порядъкът на симетричната операция се определя от равенството: $n = 360^\circ/\alpha$, където n е броя на припокривания на фигурата при въртене на кристала на 360° , а α е ъгъл на завъртане, при който се наблюдава повтаряне на един и същи ограничителен елемент. **Център на симетрия (Z)** е мислена точка в средата на кристала или по отношение на срещуположни елементи, в която всяка права, съединяваща противоположни ограничителни елементи се дели наполовина. Центърът на симетрия може да бъде само един. При наличие на център на симетрия на всяка стена отговаря друга паралелна и равна стена.

Установено е, че всички известни в природата естествени кристали, както и изкуствени такива, имат симетрията на една от седемте примитивни Браве клетки. В някои случаи симетрията на кристалните форми не съвпада със симетрията на Браве клетката. Въпросът за ограничеността на възможните съчетания на елементите на симетрия е решен през 1830 г. от немския учен

Хесел. Той доказва, че при кристалите са възможни само 32 вида симетрии, наречени точкови групи или кристалографски класове. В кристалографията съществуват две основни международни номенклатури за означаване на точковите групи, това са системите на Шонфлис и на Херман-Мьогин, като тази на Херман-Мьогин е най-широко прилагана.

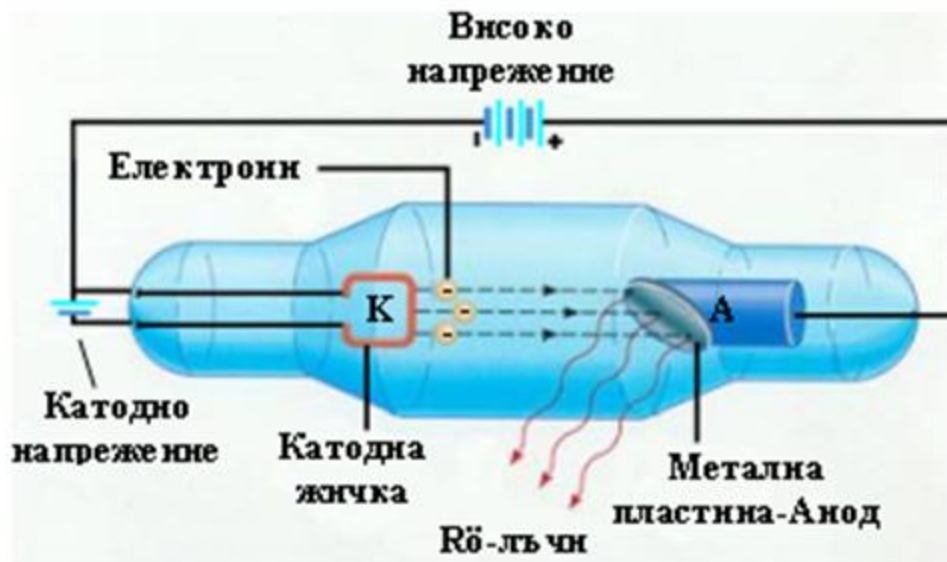
Взаимодействията между различните елементи на симетрия в кристалите са много сложни. В тяхната структура освен простите елементи на симетрия, споменати по-горе, се откриват още и т.нар. решетъчни трансляции, винтови оси и трансляционни равнини. Съчетаването на всички симетрични елементи се подчинява на няколко правила, като съвкупността от всички симетрични операции в един кристал се нарича пространствена група. Пространствената група описва симетрията на кристала така, както точковата група описва симетрията на външната форма и физичните свойства на кристалите, като на всяка точкова група съответстват няколко пространствени групи на симетрия, тъй като на един елемент на симетрия могат да съответстват два или повече трансляционни симетрични елемента. Броят на пространствените групи е 230 и е изведен математически през 1890 г. от Фьодоров и Шонфлис.

III.2.2. РЕНТГЕНОВИ ЛЪЧИ. РЕНТГЕНОВА ДИФРАКЦИЯ

През 1912 г. немският физик Макс фон Лауе потвърждава пространствено-решетъчния строеж на кристалите чрез използването на рентгенови лъчи. Рентгеновите лъчи представляват електромагнитно лъчение с дължина на вълната $\lambda = 0.01 - 10 \text{ nm}$ и честота $\nu = 3 \times 10^{16} \div 3 \times 10^{19} \text{ Hz}$ и са открити от немския учен Вилхелм Конрад Ръонтген през есента на 1895 г. Откриването на този нов вид лъчение от Ръонтген е свързано с опитите му с нашумелите по това време катодни лъчи, получавани като придружаващо явление при преминаването на електрически ток през силно разреден газ във

вакуумна тръба при много високи напрежения. Ръонтген покрил тръбата с дебел черен картон, за да изследва проникващата способност на така получените катодни лъчи. Тогава ученият наблюдавал за пръв път ново явление, а именно в тъмната стая, стоящият на 2 метра от катодната тръба бариер платиноцианиден екран започнал да излъчва светлина т.е. да флуоресцира. До този момент било считано, че катодните лъчи могат да се разпространяват само на няколко сантиметра от тръбата преминавайки през прозрачния стъклен балон от който била направена вакуумната тръба. Ръонтген „кръщава“ наблюдаваните от него лъчи, наричайки ги X – лъчи. Той използва думата „лъчи“ поради способността им да преминават дори и през непрозрачни за човешкото око материали, а и за да подчертае, че тези лъчи са различни от наблюдаваните до тогава, поради което той използва математическия символ „X“ за нещо неизвестно. За разлика от масово използвания в България термин „Рентгенови лъчи“, в англоезичната литература се използва термина *X – rays*. Оригиналната статия на Ръонтген е публикувана на 28.12.1895 г. под заглавието „On a new kind of rays (Über eine neue Art von Strahlen)“, а през 1901 г. той получава Нобелова награда по физика за откриването на X-лъчите.

Рентгеново излъчване се получава в устройства наречени рентгенови тръби. Устройството на една такава тръба е представено на фигура 3.



Фигура 3. Рентгенови тръби

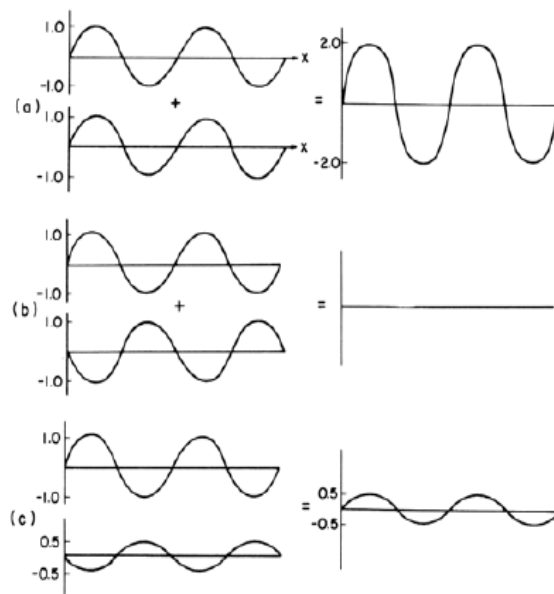
Във вакуумна тръба се разполагат един срещу друг катод с електродонагреваема жичка (най-често от елемента волфрам, W , $Z = 74$) и метален анод, който е поставен под определен ъгъл спрямо катода. Анодът е съставен от метали като Cu , Al , Mo , или Mg . Между катода и анода се подава високо напрежение от няколко десетки до стотици киловолти (kV). От нагрятата жичка (катод), която е свързана към отрицателния полюс на източника на високо напрежение, чрез термоелектронна емисия се отделят електрони. Така получените термоелектрони се ускоряват от електричното поле до определени енергии и се насочват към анода. При взаимодействието на електронния сноп с анода възникват два вида рентгеново лъчение – спирачно и характеристично. Спирачното рентгеново лъчение се получава от забавящите се електрони, когато срещнат атомите на анода. Този спектър е непрекъснат и не зависи от вида на атомите от които е изграден анода, а се определя само от кинетичната енергия на електроните.

Характеристичното рентгеново лъчение зависи от веществото от което е изграден анода и се получава при по-големи ускоряващи напрежения в

рентгеновата тръба. Спектърът на това излъчване е линеен, като отделните получени линии са тесни, с голям интензитет и се наслагват върху непрекъснатия спектър на спирачното лъчение.

В България приложението на рентгеновите лъчи за изследване структурата на кристалите е поставено през 1937 г. от проф. Иван Странски който внася от Германия първия дифрактометър на фирмата *Siemens*.

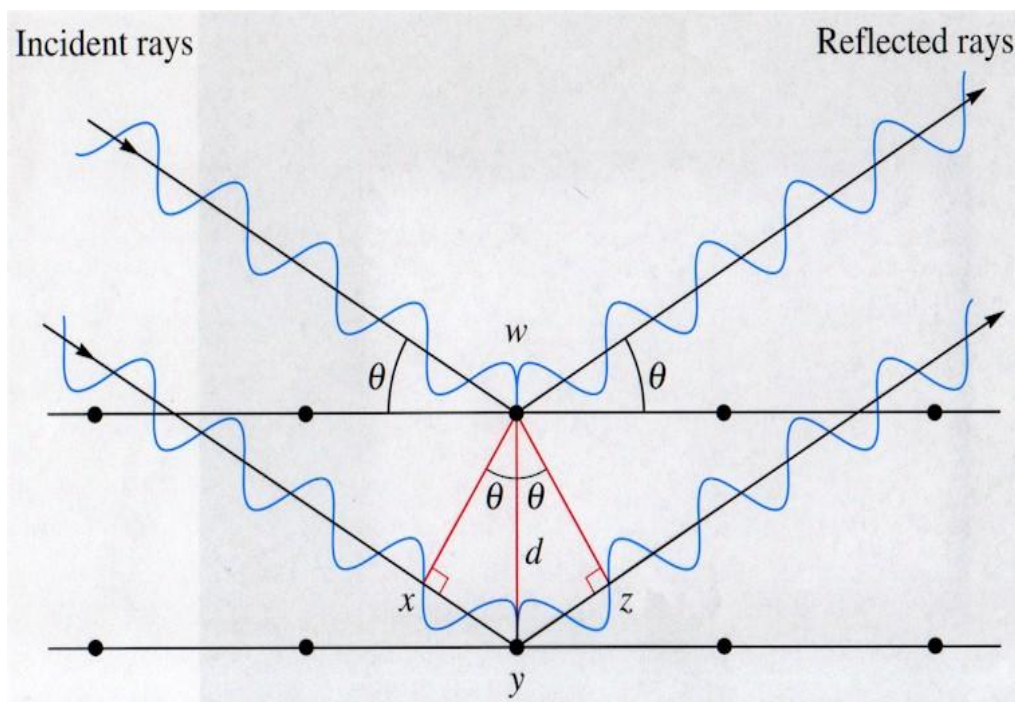
За пръв път през 1912 г. Макс фон Лауе изказва предположението, че дължината на вълната на рентгеновите лъчи съответства на разстоянията между частиците изграждащи кристалите. За да докаже това твърдение той използвал кристалите като естествени дифракционни решетки. При разглеждането на дифракцията на рентгенови лъчи с веществата се приема, че атомите са източници на вторични рентгенови лъчи с дължина на вълната λ на първичното лъчение, разсейващи се във всички направления. Разсеяните от атомите вълни интерферират помежду си като се усилват в определени направления и отслабват в други. На фигура 4 в случай **а)** са представени две вълни, които са „във фаза“, т.е. имат нулеви и максимални амплитуди на едни и същи точки от абсцисата. При интерференция на такива вълни се получава една с непроменена дължина λ , но с по-голяма амплитуда, получена от сумирането на индивидуалните амплитуди на изходните вълни. Ако изходните вълни не са във фаза, случай **с)**, т.е. имат различни начални точки, сумирането на техните амплитуди дава по-малка амплитуда на резултантната вълна, тъй като се сумират позитивни и негативни амплитуди. Когато се сумират голям брой вълни, които не са във фаза, сумарната вълна има нулева амплитуда – случай **б)**.



Фигура 4.

Ако сноп рентгенови лъчи пада върху система от хаотично разположени атоми, интерференцията на дифрактиралите лъчи се размива и не се получават дифракционни максимуми. При преминаване на рентгенови лъчи през кристали обаче, поради подреденото разположение на атомите, възникват характерни системи от дифракционни пикове, наречени дифракционна картина.

Споменахме, че в кристалната решетка атомите са разположени регулярно във вид на подредени плоскости с точно определено разстояние между тях, наречено междуплоскостно разстояние – **d**. Всяка кристална структура може да се представи като съставена от успоредни атомни редици, както и от успоредни атомни равнини.



Фигура 5. Сноп монохроматични рентгенови лъчи падат върху система от успоредни атомни равнини под ъгъл θ и междуплоскостно разстояние d

Зависимостта между дължината на вълната на рентгеновите лъчи λ и междуплоскостното разстояние d се изразява със следното основно уравнение, използвана във рентгеноструктурния анализ:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

където θ е ъгълът, под който падат рентгеновите лъчи върху съответните атомни редици или равнини. Успоредните атомни равнини се отбелязват със символа (hkl) . По-горното уравнение е известно като **условие на Брег – Вулф**. Условието на Брег – Вулф показва, че ако сноп монохроматични рентгенови лъчи падат под ъгъл θ върху дадена атомна равнина в кристала, усиляване на разсеяните вълни ще има само тогава когато фазовата разлика (Δ) между лъчите, които са разсеяни от съседни атоми, е точно равна на цяло число

дължини на вълни – n . Това означава, че за всяко $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ ще възникват дифрактирани лъчи. Схемата, описваща дифракцията като отражение, е показана на фигура 5 където сноп монохроматични рентгенови лъчи падат върху система от успоредни атомни равнини под ъгъл θ и междуплоскостно разстояние d . Ъгълът на падане и отражение е еднакъв и равен на θ . Дифрактиралите лъчи се усилват, ако по условието за интерференция, фазовата разлика Δ е равна на цяло число дължини на вълните λ , т.е. $\Delta = n\lambda$, за $n = 1, 2, 3, 4 \dots$. Разликата в пътя на лъчите разсеяни от две успоредни атомни равнини, показано на фигура 5 е $xu = yz$. Вижда се, че разликата в хода на дифрактиралите лъчи е $\Delta = xu + yz = 2xu = 2d\sin\theta$. Една система от успоредни атомни равнини може да даде няколко различни отражения при различни ъгли θ и различни n . Броят им зависи от отношението на d и λ , като $n = 2d/\lambda$. Това означава, че отражения могат да дават само равнинни мрежи с $d > \lambda/2$. Анализът на уравнението на Брег – Вулф показва, че направленията на дифрактиралите лъчи зависят само от d и от положението на системата от атомни равнини, които от своя страна зависят от параметрите на елементарната клетка. Следователно разположението на дифракционните максимуми в дифракционната картина, наречена за краткост *дифрактограма*, се определя единствено от геометрията на кристалната решетка. И обратно, от разположението на дифракционните пикове в дифрактограмата може да се установи типа кристална решетка на дадено вещество. Възможно е да се получат две дифракционни картини с еднакво разположение на дифракционните максимуми за две различни химични вещества имащи еднакви елементарни клетки, но интензитетите на тези пикове са винаги различни. Този факт показва, че интензитета на получените дифракционни максимуми зависи и от химичния състав и структура на изследваните вещества.

III.2.3. МЕТОДИ НА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЯ АНАЛИЗ

Съществуват три основни начина за получаване на дифракционна картина, която дава богата информация относно структурата на кристалното вещество:

- Ротационен метод – при него, кристалът се закрепва към оста на филмов цилиндър и се върти. При въртенето всички равнини (hkl) се намират в положение на отражение. При този метод се използват характеристично рентгеново лъчение с една дължина на вълната λ . Използва се предимно за индексирание и определяне структурата на монокристали. Монокристалът представлява единичен кристал с размери най-често от 0.01 до 0.1 cm.
- Метод на Дебай – Шерър – това е най-често използваният метод, като обектите на изследване са кристални прахообразни материали, с големина на отделните кристали много по-малка от тази на монокристала. Прахообразните материали се състоят от множество хаотично ориентирани кристалчета, често пъти с различни размери (поликристален материал). Финият кристален прах или поликристален образец се облъчва с монохроматичен сноп рентгеново лъчение, като този материал винаги съдържа кристали, ориентирани така, че винаги някоя равнинна мрежа ще се намира под ъгъл θ , удовлетворяващ условието на Брег – Вулф за да се получат рентгенови отражения. Методът е известен още и като *прахов метод*.
- Метод на Лауе – при този метод, неподвижен кристал се облъчва със сноп „бяло“ рентгеново лъчение. Отражения ще възникнат, когато условието на Брег – Вулф е удовлетворено за различни мрежи от лъчи с различна дължина на вълната.

При всички от горепосочените методи дифракционните картини се регистрират или на фотографски филм, или с помощта на йонизационни броячи. Приборите които регистрират дифракционните пикове с помощта на йонизационни броячи се наричат дифрактометри.

III.2.4. ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА КРИСТАЛНИТЕ ВЕЩЕСТВА. ИНДЕКСИРАНЕ НА ПРАХОВА ДИФРАКТОГРАМА

Всяко кристално вещество се характеризира със химичния си състав, кристална решетка и строго определен начин на подреждане на градивните частици в елементарната клетка на решетката. Както вече беше споменато, положението на дифракционните максимуми в дифрактограмата зависи от параметрите на елементарната клетка, а техните интензитети зависят от кристалната структура. Поради тази причина дифрактограмите са уникални и неповторими за всяко отделно кристално вещество и се използват като „пръстов отпечатък“ за идентифицирането им. Най-често използвания метод е праховият при който се получава така наречената прахова дифрактограма. Удобството при използването на прахови дифрактограми при идентифициране на кристални структури се състои в това, че тя съдържа пълния набор отражения които дава дадено вещество и че за анализа е необходимо много малко количество от него. Методът се използва и за определяне на фазовия състав на смеси от различни кристални вещества, като за целта е необходимо да се познават междуплоскостните разстояния (d) и интензитетите (I) на отраженията. Идентификацията всъщност се свежда до сравнение на получената дифрактограма с предварително известни еталони на познати кристални вещества. Данните за всички известни до момента кристали са събрани в международна база данни, известна като *International Centre for Diffraction Data* или *ICDD*. В тази база от данни, за всеки еталонен образец има

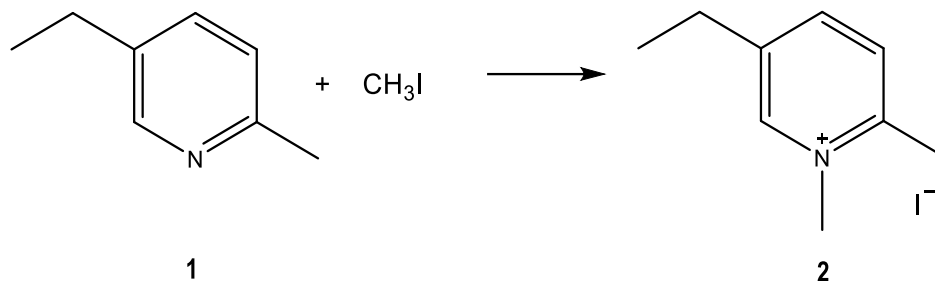
картичка, в която са записани всички данни за даденото вещество като название, химичен състав, формула, пространствена група, параметри на елементарната клетка, списък с междуплоскостните разстояния, относителните интензитети и индексите на отраженията [24-26].

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

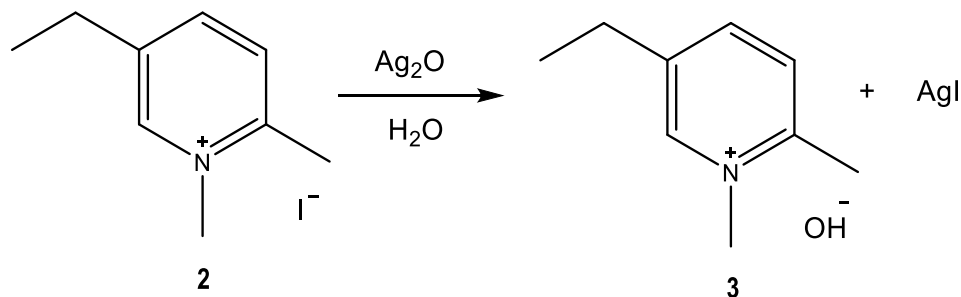
IV.1. СИНТЕЗ

На схема 1 е представено получаването на 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат в три последователни етапа.

I етап



II етап



III етап

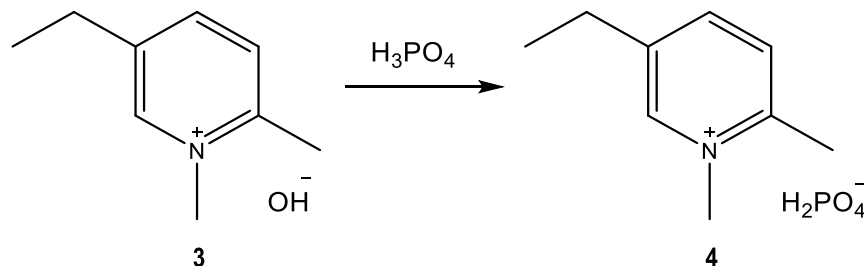


Схема 1. Получаване на 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат в три етапа

В първия етап смес от метилйодид и 5-етил-2-метилпиридин се разтварят в 20 mL диетилов етер. Реакционната смес се кипи 3 часа и след охлаждане продуктът се филтрува, кристалите се промиват с етер и се сушат. Продуктът 5-етил-1,2-диметилпиридиниев йодид се пречиства чрез прекристализация из метанол. Полученият добив е 81%.

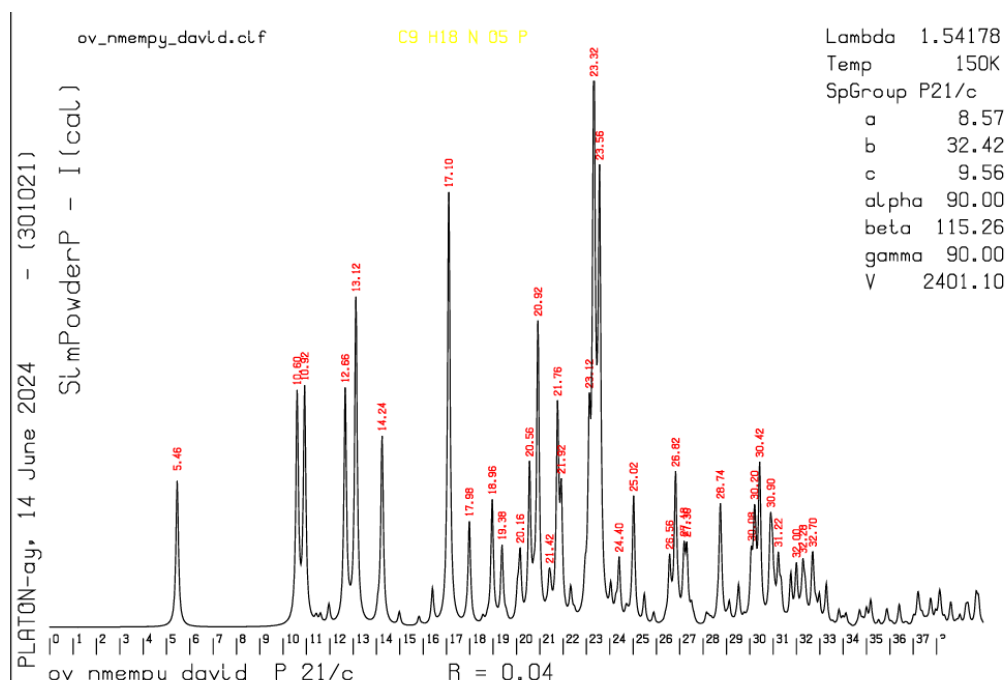
Във втория етап реакцията протича с 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия йодид и дисребърен оксид. Реакционната смес се разбърква в продължение на 3 часа при стайна температура в 80 ml дестилирана вода. Присъствието и чистотата на продукта 5-етил-1,2-диметилпиридиниев хидроксид се контролира чрез масспектроскопия.

В третия етап се получава 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат **4** като се извършва неутрализация на полученият 5-етил-1,2-диметилпиридиниев хидроксид с фосфорна киселина в молно отношение 1:1.

IV.2. МОНОКРИСТАЛНА РЕНТГЕНОВА ДИФРАКЦИЯ

От съединение 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат **4** са отгледани монокристали, подходящи за рентгеноструктурен анализ. Кристалографските данни за **4** са дадени в таблица 1, а фигура 6 представя неговата дифрактограмата.

Емпирична формула	$C_9H_{18}NO_5P$
Молекулна маса	251.22
Кристална система	моноклинна
Пространствена група	$P2_1/c$
Параметри на елементарната клетка	$a = 8.57 \text{ \AA}$
	$b = 32.42 \text{ \AA}$
	$c = 9.56 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.00^\circ$
	$\beta = 115.26^\circ$
V	$\gamma = 90.00^\circ$
	$2401.10 \text{ \AA}^3$



Фигура 6. Рентгенова дифрактограма на 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат

Съединението кристализира като монохидрат в моноклинната система, тъй като дължините на трите страни *a*, *b* и *c* са различни, а ъглите α и γ са 90° , а β е различен от 90° . Пространствената група е *P2₁/c*.

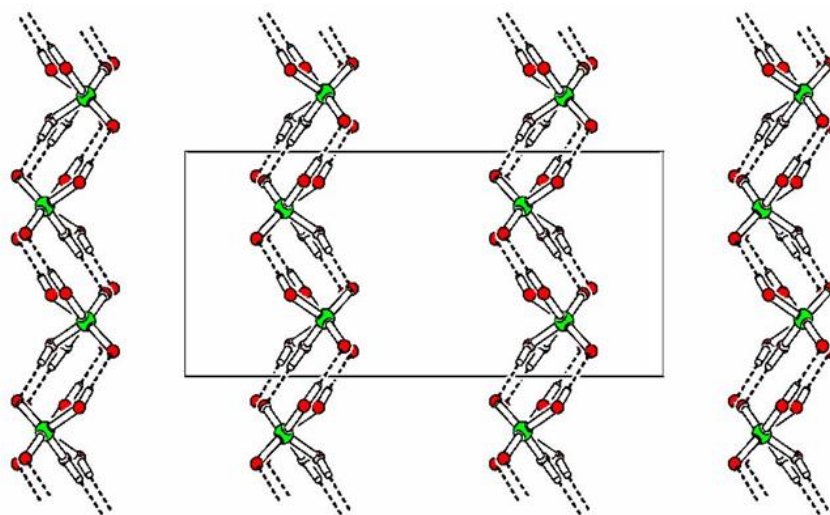
За да се наблюдава протонна проводимост е необходимо наличието на фрагменти, които да образуват вериги, които се поддържат от къси водородни връзки с дължина между $2.496\text{--}2.521\text{ \AA}$ [27].

Дизайнът на тези структури включва кватернизирани азотсъдържащи хетероциклени съединения и аниони от неорганични киселини. Хидрогенсулфатните и дихидрогенфосфатните аниони имат способността да образуват влакна, вериги или канали, а това са най-обещаващите структурни мотиви, осигуряващи проводимост на протоните. Докато катионите с

четвъртичен азотен атом не могат да участват в мрежата от къси водородни връзки [28-31].

На фигура 9 е представена мрежа от дихидрогенфосфатните аниони на фигура 9 са свързани с водородни връзки с дължина 2,5666(3) Å (O5-H1-O4) и 2,5572(3) Å под ъгъл (O2-H2-O3) и (O-H-O) съответно 175° и 178°. Тези анионни вериги по посока на кристалографската ос *c* освен със споменатите водородни връзки, не са свързани помежду си с други водородни връзки и следователно могат да се считат за „едноизмерни“. Следователно тази структура съдържа мотиви, които определят способността на веществото да пренася протони [27].

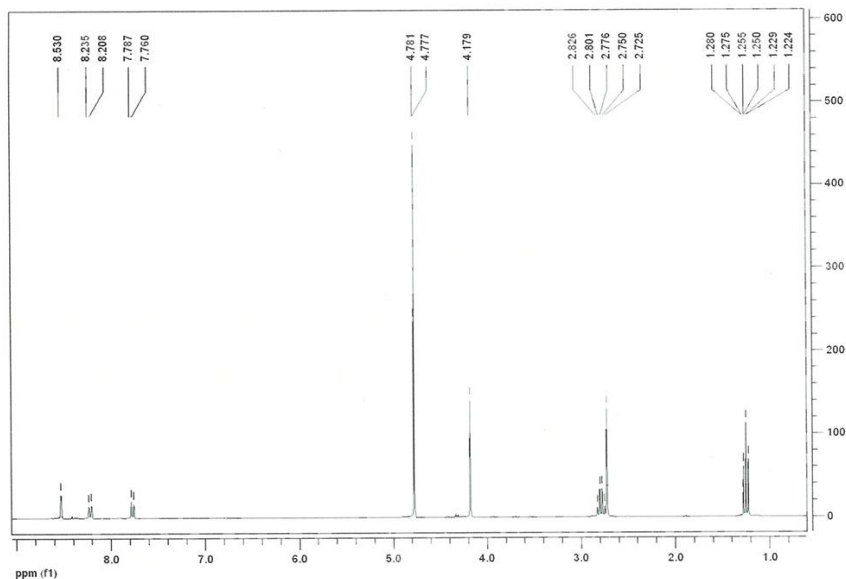
Измерена е протонната проводимост на гранули от 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат. Очаква се и при изследваното съединение да се наблюдава образуването на подобни едноизмерни вериги. За целта е необходимо да се проучи по-детайлно структурата и да се измерят анизотропните свойства на кристала.



Фигура 9. Дихидрогенфосфатни вериги в структурата на 1,4-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат. Органичната част (1,4-диметилпиридиниевия катион) е пропусната за по-голяма яснота [27].

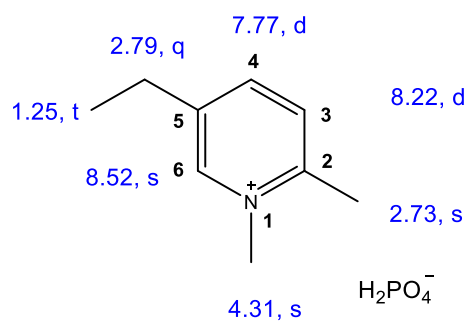
¹H-ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ

На фигура 9 е представен ¹H-ЯМР на изследваната пиридиниева сол.



Фигура 9. ¹H-ЯМР на 5-етил-1.2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат

На фигура 10 е представена структурна формула на съединение 4, показваща номерацията на атомите, използвана при отнасянето на сигналите в ЯМР спектъра.

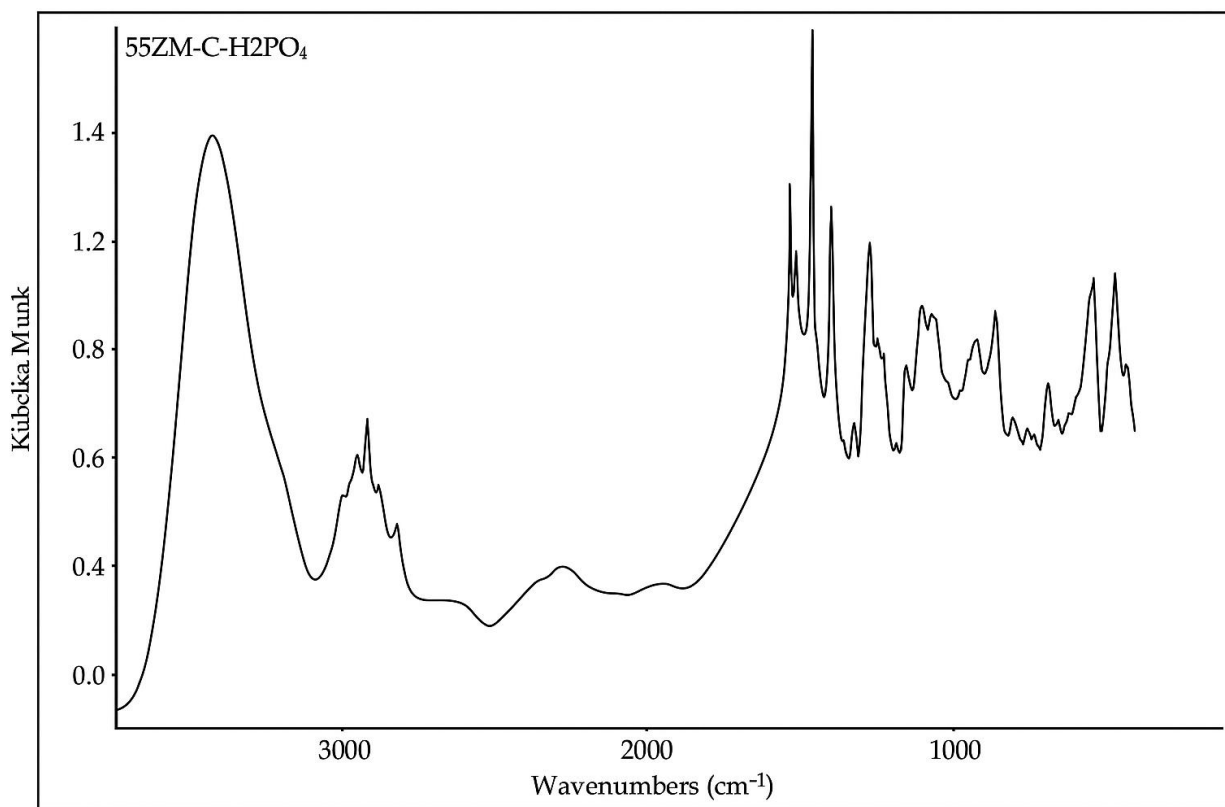


Фигура 10. Структурна формула на на 5-етил-1.2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат, показваща номерацията на атомите, използвана при отнасянето на сигналите в ЯМР

Протоните на двете метилови групи в съединение 4 – на 2-ра позиция в пиридиновия пръстен и свързаната с кватернерния азотен атом се явяват съответно при 2.73 ppm и 4.31 ppm като синглети. А протоните на метиловата и метиленовата група от етиловата група на 5-то място в пиридиновия пръстен се явяват като триплет и квартет при 1.25 ppm и 2.79 ppm. Ароматните протони на 3-та, 4-та и 6-та позиция се появяват съответно като дублет, дублет и синглет при 8.22 ppm, 7.77 ppm и 8.52 ppm.

ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ

На фигура 11 е представен ИЧ спектъра на изследваното съединение 4.



Фигура 11. Инфрачервен спектъра на 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат, измерена в таблетка KBr в областта 4000 – 400 cm⁻¹.

В ИЧ спектър при 3427 cm^{-1} се наблюдават трептенията на молекула кристализационна вода, отнасящи се за валентното O-H трептене ν (OH). Наличието на кристализационна вода се потвърждава и от кристалната структура. Ивицата при 2973 cm^{-1} принадлежи на асиметричните валентни C-H трептения на метиловите групи на 1-ва и 2-ра позиция в пиридиниевото ядро. Наблюдаваните ивици в при 1578 cm^{-1} и 1530 cm^{-1} се отнасят към валентните ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) и ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) на пиридиниевото ядро.

Ивицата при 1637 cm^{-1} принадлежат на валентното трептене на димера (O=P-OH), а тази при 1289 cm^{-1} на $\nu(\text{P}=\text{O})$.

V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Четвъртичната пиколиниева сол е получена чрез алкилиране на наличен в търговската мрежа 5-етил-2-метилпиридин (*Aldrich*). Алкилирането се извършва с метил йодид (*Fluka*). Пириколиниевият йодид се превръща в хидроксид чрез прясно приготвен сребърен оксид (от AgNO_3 , *Penta*), а разтворът на хидроксида е неутрализиран с помощта на фосфорна киселина.

СИНТЕЗ

Получаване на 5-етил-1,2-диметилпиридиниев йодид

В облодънна колба в 20 ml диетилов етер се разтварят метил йодид (3,648 g, 0,26 mol) и 5-етил-2-метилпиридин (2,941 g, 0,24 mol). Реакционната смес се нагрява при кипене в продължение на 3 часа. След охлаждане на реакционната смес продуктът изкрystalизира. 1,2-диметил-5-етилпиридиниевия йодид се филтрува, промива се с диетилов етер и се суши. Полученият продукт се пречиства чрез прекристализация из метанол.

Добив: (5,7 g, 81 %)

Получаване на 5-етил 1,2-диметилпиридиниев хидроксид

5-етил-1,2-диметилпиридиниевия хидроксид се разтваря във 80 ml вода и се добавя Ag_2O . Реакционната смес се разбърква в продължение на 3 часа при стайна температура. Сребърният йодид и нереагиралият сребърен оксид се филтруват и разтворът се титрува с H_2SO_4 в присъствие на индикатор фенолфталеин, за да се определи концентрацията на хидроксида.

Получаване на 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат

1,2-диметил-5-етилпиридиниевия дихидрогенфосфат е получен чрез неутрализиране на 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия хидроксид с фосфорна киселина в моларно съотношение 1:1.

IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3427, 3041, 2973, 1712, 1637, 1578, 1530, 1289, 1089, 1062, 1041, 910, 857, 548, 439

^1H -NMR (D_2O), δ : 1.25 (t, 3H; $J_{\text{HH}} = 7.81 \text{ Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 2.73 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2.79 (q, 2H; $J_{\text{HH}} = 7.82 \text{ Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Ar}$); 4.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—N}$); 7.77 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.39 \text{ Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); 8.22 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.39 \text{ Hz}$; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}$); 8.52 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{-C-N-CH}$)

МЕТОДИ

Монокристалната рентгенова дифракция е извършена с дифрактометър *NoniusKappaCCD*. Получените данни бяха обработени и прецизирани по метода на най-малките квадрати с помощта на програмата *SHELX97* [32] с функция за минимизация *F2* и програмата *Platon* [33].

Елементният анализ извършен на уред *Perkin Elmer CHNS/O 2400*.

^1H ЯМР спектрите са получени с уред *Varian Mercury Plus 300* (299,939 MHz за 1H) в D_2O . Химичните отмествания са дадени в δ -скалата. *t*-бутанолът е използван като вътрешен стандарт.

ИЧ спектрите са измерени в KBr на *Magna 760 Nicolet*.

MAS спектрите са измерени на уред *Esquire 3000 (Bruker)*, като е използвана техниката *ESI*.

VI. ИЗВОДИ

СИНТЕЗ

- Синтезирано е съединението 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат.

СПЕКТРАЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА

- Съединението 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат е охарактеризирано с ^1H -ЯМР и ИЧ-спектроскопия.

МОНОКРИСТАЛНА РЕНТГЕНОВА ДИФРАКЦИЯ

- Получени са монокристали от съединението 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидрогенфосфат монохидрат;
- Съединението кристализира в моноклинната система в пространствената група $P2_1/c$;
- Направена е рентгенова дифрактограма на съединението.

ПРОТОННА ПРОВОДИМОСТ

- Измерена е протонната проводимост на гранули от 5-етил-1,2-диметилпиридиниевия дихидрогенфосфат.

VII. ПРЕДСТАВЯНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ДИПЛОМНАТА РАБОТА

1. 23 – 25 април 2025 г., Научен форум „Революции и еволюции“, Студентски съвет – ПУ Паисий Хилендарски, *Синтез и структурна характеристика на 5-етил-1,2-диметилпиридиниев дихидроген фосфат*, Гертана Барекова – презентация.

VIII. ЛІТЕРАТУРА

1. Furtmair, M., Timm, J., & Marschall, R. (2021). Sulfonation of porous materials and their proton conductivity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110745. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110745>
2. Wang, Y.-J., Qiao, J., Baker, R., & Zhang, J. (2013). Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5768–5787. <https://doi.org/10.1039/C3CS60050E>
3. Omasta, T., Wang, L., Peng, X., Lewis, C., Varcoe, J., & Mustain, W. E. (2018). Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.091>
4. Herranz, D., & Ocón, P. (2019). Benzimidazole as solid electrolyte material for fuel cells. In *Chemistry and Applications of Benzimidazole and its Derivatives*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89254>
5. Tanaka, M., Fukasawa, K., Nishino, E., Yamaguchi, S., Yamada, K., Tanaka, H., Bae, B., Miyatake, K., & Watanabe, M. (2011). Anion conductive block poly(arylene ether)s: Synthesis, properties, and application in alkaline fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(27), 10646–10654. <https://doi.org/10.1021/ja201722r>
6. Kreuer, D. K. (2014). Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices. *Chemistry of Materials*, 26(1), 361–380. <https://doi.org/10.1021/cm402203s>
7. Leong, J. X., Daud, W. R. W., Ghasemi, M., Liew, K. B., & Ismail, M. (2013). Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.038>
8. Vijayakumar, V., & Nam, S. Y. (2019). Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 70–86. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.017>

9. De Bruijn, F. A., Dam, V., & Janssen, G. (2008). Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1), 3–22. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700032>
10. Guan, X., Wu, W., Zhang, S., Ma, G., Zhou, X., Li, C., Yu, D., Luo, Y., & Wang, S. (2025). High hydrogen-bond density polymeric ionic liquid composited high temperature proton exchange membrane with exceptional long-term fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*, 717, 123523. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123523>
11. Töpler, J. (2017). *Wasserstoff und Brennstoffzelle – Technologien und Marktperspektiven*. Springer Verlag.
12. Eisenbeiß, G. (2005). *Physik in unserer Zeit*, 36(3), 135–140.
13. Milanzi, S., Spiller, C., Grosse, B., Hermann, L., & Müller-Kirchenbauer, J. (2018). [No title or publication info available].
14. Gierke, T. D., Munn, G. E., & Wilson, F. C. (1981). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(11), 1687–1704. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191103>
15. Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2001). *Fuel Cells*, 1(1), 5–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-D)
16. Steele, B. C. H., & Heinzel, A. (2001). *Nature*, 414, 345–352. <https://doi.org/10.1038/35104620>
17. Sadhasivam, H. J. J., Dhanabalan, K., Roh, S. H., Kim, T. H., Park, K., Jung, S., & Kurkuri, M. D. (2017). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4415–4433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.042>
18. Paddison, S. J. (2003). *Annual Review of Materials Research*, 33, 289–319. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091110>
19. Reiche, A., & Haufe, S. (2004). *Chemie in unserer Zeit*, 38(6), 400–411. <https://doi.org/10.1002/ciuz.200400288>
20. Agmon, N. (1995). *Chemical Physics Letters*, 244(5-6), 456–462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00904-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00904-J)

21. Evgeny Katz, Electrochemical contributions: Christian Johann Dietrich (later Theodor) Grotthuss (1785-1822), *Electrochem. Sci. Adv.* 2021;1:e2160006, doi.org/10.1002/elsa.202160006
22. Hertz, H. G., Braun, B. M., Müller, K. J., & Maurer, R. (1987). *Journal of Chemical Education*, 64(9), 777–784. <https://doi.org/10.1021/ed064p777>
23. Ludueña, G. A., Kühne, T. D., & Sebastiani, D. (2011). *Chemistry of Materials*, 23(6), 1424–1429. <https://doi.org/10.1021/cm102758k>
24. Минно-геоложки университет. (2021). *Кристаллография*. https://mgu.bg/wp-content/uploads/2021/08/4-kristallografia_3-61.pdf
25. Костов, Р. (2000). *Основи на минералогията*. София: Пенсофт.
26. Костов, И. (1978). *Кристаллография*. София: Наука и изкуство.
27. Urban, J., Havlíček, D., & Krajčich, J. (2015). Preparation of quaternary pyridinium salts as possible proton conductors. *Chemical Papers*, 69(3), 448–455. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0037>
28. Němec, I., Macháčková, Z., Teubner, K., Císařová, I., Vaněk, P., & Mička, Z. (2004). The structural phase transitions of aminoguanidinium(1+) dihydrogen phosphate—Study of crystal structures, vibrational spectra and thermal behaviour. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(12), 4655–4664. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.010>
29. Smrčok, L., Havlíček, D., Kaman, O., & Rundlöf, H. (2009). 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium dihydrogen phosphate monohydrate from X-ray and neutron data. *Zeitschrift für Kristallographie*, 224(3-4), 174–178. <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1127>
30. Kaman, O., & Havlíček, D. (2005). Determination of crystal orientation of protonated diazabicyclooctane dihydrogen phosphate using powder diffraction technique in relation to study of proton conductors. *Materials Structure*, 12, 77–81. (in Czech)
31. Taraba, L. (2012). *Proton conductivity of powder samples* (Bachelor's thesis). Charles University in Prague, Czech Republic.

32. Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL-97 [Computer software]*. University of Göttingen.
33. Spek, A. L. (1999). *PLATON [Computer software]*. Utrecht University.