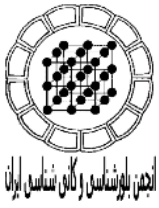
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و هشتم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۹، از صفحهٔ ۱۰۲۳ تا ۱۰۳۶



تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمر کئوردیناسیونی جدید از فلز روی دارای لیگاند N-(۴-پیریدیل)ایزونیکوتین‌آمید

سیده ارغوان ابوالقاسم‌پور، علیرضا سلیمی*، علی نخعی‌پور

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۲/۵، نسخه نهایی: ۹۹/۲/۱۵)

چکیده: در این پژوهش، پلیمر کئوردیناسیونی جدید از واکنش کلرید روی و ترکیب کربوکسامید L^{NPI} N– (۴-پیریدیل)ایزونیکوتین آمید تهیه شد و با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، تجزیه‌ی عنصری (CHN)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس نمونه‌ی تک‌بلور شناسایی گردید. نتایج نشان داد که ترکیب $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ با ساختار پلیمر یک بعدی به صورت زنجیره‌ی زیگزاگی در سیستم بلوری راستگوشی (با گروه فضایی $Pca2_1$ متبلور شده است. بررسی برهم‌کنش‌های بین-مولکولی و تحلیل سطح هرشفلد در ساختار بلوری ترکیب نشان داد که پیوند هیدروژنی Zn-Cl···H-N نقش موثری در پایداری زنجیرهای پلیمری در ساختار انباشته‌ی بلوری دارد. به منظور درک بهتر ساختار مولکولی و ویژگی‌های الکترونی لیگاند و کمپلکس، محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) نیز انجام شد.

واژه‌های کلیدی: *پلیمر کئوردیناسیونی؛ کربوکسامید؛ تک بلور؛ پیوند هیدروژنی؛ نظریه تابعی چگالی.*

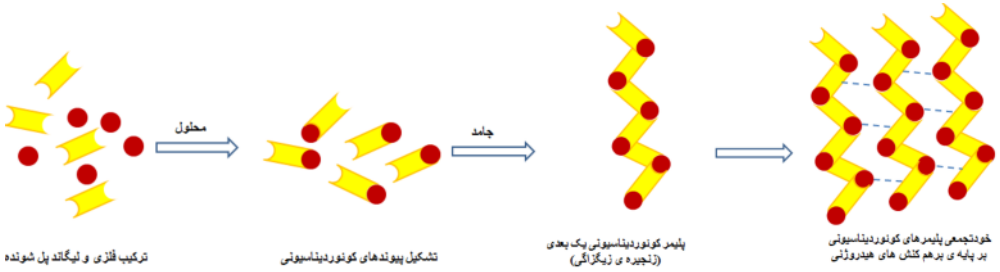
مقدمه

ساختار بلوری ترکیب های آلی و معدنی از اتصال واحدهای ساختاری خنثی یا یونی توسط برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی به وجود می‌آیند. چیدمان واحدهای سازنده و ویژگی‌های ساختار ترکیب به نوع گروه‌های عاملی و برهم کنش بین آن‌ها در جامدات بلوری بستگی دارد. مهندسی بلور با شیمی فرامولکولی، بلورشناسی پرتوی ایکس، علم مواد و شیمی حالت جامد ارتباط نزدیک دارد [۲،۱]. این زمینه‌ی پژوهشی به بررسی ساختارهای بلوری ترکیب‌های مختلف با دیدگاه کنترل و پیش‌بینی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی می‌پردازد [۳-۵]. امروزه مهندسی بلور با توانایی طراحی هدفمند ساختار جامدهای بلوری به منظور دستیابی به ویژگی‌های دلخواهِ مغناطیسی، نوری و کاتالیزوری، به یک دانش بی‌مانند و جذاب در عرصه‌های علوم مختلف تبدیل شده است [۷،۶].

پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل نوع ویژه‌ای از مواد فراکووالانسی مولکولی هستند که در سال‌های اخیر، مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند. در این دسته از ترکیب‌ها، واحدهای سازنده که شامل یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند با پیوندهای کئوردیناسیونی به هم متصل هستند. کمپلکس‌ها با ایجاد برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی با هم در یک، دو یا سه بعد، چارچوب‌های با هندسه‌های گوناگون تشکیل می‌دهند (شکل ۱). پیوندهای هیدروژنی، هالوژنی، انباشتگی-های π···π...π، برهم‌کنش‌های فلز- فلز و فلز...π از مهم‌ترین برهم کنش‌های غیرکووالانسی در تشکیل پلیمرها هستند [۸-۱۲]. شناسایی برهم کنش‌هایِ ممکن بین گروه‌های عاملی گوناگون می‌تواند در پیش‌بینی ساختارهای بلوری موثر باشد [۱۴،۱۳]. در این راستا، پیوند هیدروژنی به دلیل جهت‌دار بودن و قدرت بالا نقش مهمی در انباشتگی مولکولی ایفا می-کند. در یک تعریف کلی، این برهم‌کنش نتیجه اشتراک اتم هیدروژن متصل به یک اتم الکترون خواه به عنوان دهنده (D) با یک اتم

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۵۴۴، نمابر: ۰۵۱۳۸۷۹۶۴۱۶، پست الکترونیکی: salimi-a@um.ac.ir



شکل ۱ طرحواره چگونگی تشکیل ساختار حفره‌ای پلیمر کئوردیناسیونی از ترکیب‌های اولیه.

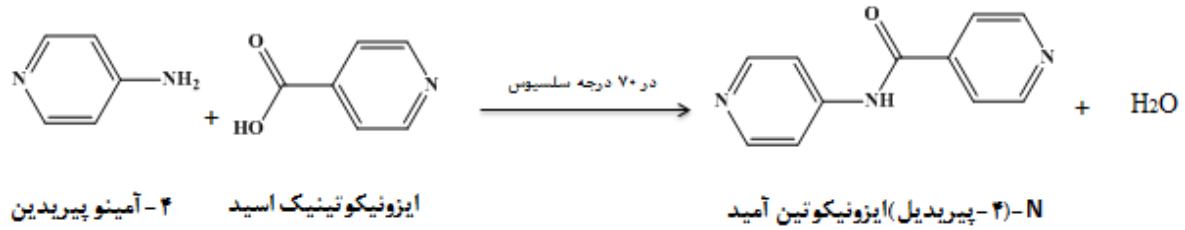
الکترون خواه دیگر به عنوان پذیرنده (A) است و به صورت D-H···A نشان داده می‌شود. اتم A باید دارای یک جفت الکترون ناپیوندی باشد که با انتقال آن به اوربیتال پادپیوندی D-H، یعنی انتقال $n_B \rightarrow \sigma^*$، موجب تشکیل این پیوند قوی می‌شود. قدرت و جهت‌گیری پیوند هیدروژنی در ترکیب‌های مختلف بر ویژگی‌های آن‌ها اثر دارد [۱۵-۱۹].

از سوی دیگر، یکی از کاربردهای ساختارهای مختلخل جذب گازهای مختلف از جمله گاز هیدروژن است. هیدروژن از پاک‌ترین حامل‌های انرژی است که با اکسیژن می‌سوزد و بخار آب تولید می‌کند. با وجود این که هیدروژن می‌تواند نیاز بشر را به سوخت‌های فسیلی کاهش دهد، اما به دلیل شرایط سخت ذخیره‌سازی، هنوز به طور اقتصادی به کار گرفته نشده است. از میان روش‌های عمده برای ذخیره هیدروژن که مایع‌سازی و متراکم نمودن گاز و استفاده از مواد جاذب، بررسی پیرامون ترکیب‌هایی که می‌توانند به صورت بستری متخلخل موجب جذب و رهاسازی گاز هیدروژن شوند بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مواد جاذب برای ذخیره سازی هیدروژن هیدریدهای فلزی، نانولوله‌های کربنی، کربن فعال، زئولیت‌ها و ساختارهای آلی فلزی هستند. در طی سال‌های اخیر، طراحی و تهیه پلیمرهای کئوردیناسیونی و چارچوب‌های فلز- آلی به دلیل دارا بودن حجم بالای حفره و مساحت بالا توجه بسیاری را جلب کرده‌اند. این ساختارهای متخلخل که ابعاد تخلخلی قابل مقایسه با حجم مولکول‌های هیدروژن دارند چشم انداز جدیدی به دنیای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن گشوده‌اند. حفره‌های تشکیل شده در پلیمرهای کئوردیناسیونی در اثر تشکیل پیوندهای کئوردیناسیونی و هیدروژنی امکان به دام افتادن مولکول‌های گاز در این حفره‌ها را فراهم می‌کند و در نتیجه می‌توان از این ترکیبات برای جداسازی گاز نیز استفاده کرد [۲۱،۲۰].

کربوکسامیدها که دسته‌ای از ترکیب‌های آلی با ساختار کلی R_CCONHR_N هستند (R یک استخلاف آلی یا هیدروژن است) به دلیل حضور گروه آمید –CONH–، توانایی بسیاری برای تشکیل پیوند هیدروژنی دارند و از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. پایداری این ترکیب‌ها، خنثی بودن آن‌ها و نیز حضور هم زمان گروه دهنده و پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی اهمیت این ترکیب‌ها را در مهندسی بلور بیش از پیش نشان می‌دهد. اغلب ویژگی‌ها و واکنش‌های کربوکسامیدها را می‌توان به توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی گروه‌های عاملی آن‌ها مربوط دانست [۲۲-۲۴]. شناخت نوع و قدرت برهم کنش‌های بین‌مولکولی نه‌تنها در طراحی و پیش‌بینی ساختار ترکیب‌ها مفید است، بلکه درک ماهیت دقیق این گونه برهم‌کنش‌ها در بررسی ویژگی‌های ترکیب‌ها نیز اهمیت بسیاری دارد.

گزارش کمی از تهیه ساختارهای پلیمری با لیگاند کربوکسامیدی N– (۴-پیریدیل) ایزونیکوتین آمید منتشر شده است [۲۵]. در این پژوهش، پس از تهیه لیگاند کربوکسامیدی با یک روش جدید و بهینه (شکل ۲)، برای نخستین بار پلیمر کئوردیناسیونی با کلرید روی ($ZnCl_2$) تهیه شد و ساختار آن از دیدگاه مهندسی بلور بررسی گردید. همچنین در این ترکیب، چارچوب ساختاری این پلیمر و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی موثر در تشکیل حفره‌های ساختاری بررسی شدند. بررسی‌های نظری براساس نظریه تابعی چگالی (DFT) ساختار لیگاند انجام شد و میزان جذب گاز هیدروژن توسط ساختار پلیمر کئوردیناسیونی متخلخل اندازه‌گیری گردید.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]



شکل ۲ واکنش تشکیل کربوکسامید L^{NPI}.

روش‌های تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک (MERCK) و آلدریچ (Aldrich) تهیه شده و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده شدند. همه حلال‌های لازم شامل تتراهیدروفوران (THF)، تری اتیل آمین (TEA)، تیونیل کلرید و متانول با خلوص تجزیه‌ای و بدون آب بودند و تنها ایزونیکوتینیل کلرید از آسیل‌دار کردن اسید ایزونیکوتینیک در آزمایشگاه به دست آمد و با روش خلا نیتروژن مایع خشک شد. طیف‌های فروسرخ (cm^{-1} ۲۵۰-۴۰۰۰) لیگاند و کمپلکس با استفاده از قرص KBr با طیف‌سنج فروسرخ مدل EQUINOX 55 ثبت شدند. دمای ذوب ترکیب‌ها با دستگاه Thermo SCIENTIFIC ساخت کشور انگلیس اندازه‌گیری شد و داده‌های تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه Heraeus CHN–O Rapid به دست آمد. ساختار بلوری ترکیب پلیمری با پراش سنج پرتو ایکس مدل Rigaku XtaLAB mini با لامپ مولیبدن و مجهز به تک فام‌ساز گرافیتی انجام گرفت. جمع آوری داده و تصحیح جذب با استفاده از بسته نرم‌افزاری CrysAlisPro 1.171.39.31c [۲۶] انجام گرفت. با نرم افزار Olex2 [۲۷]، حل ساختار توسط برنامه SHELXS [۲۸] و پالایش داده‌ها با برنامه SHELXL [۲۹] انجام شد. تصویر نمونه‌ی پودری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از شرکت LEO (مدل 1450 VP) ساخت کشور آلمان تهیه شد. بررسی میزان جذب گاز هیدروژن با دستگاه ساخت دانشکده علوم دانشگاه فردوسی انجام شد. تحلیل سطح هرشفلد با نرم افزار Crystal Explorer17 [۳۰] و محاسبات نظری با نرم افزار Gaussian 09 [۳۱] و براساس نظریه تابعی چگال (DFT) صورت گرفت.

روش تهیه

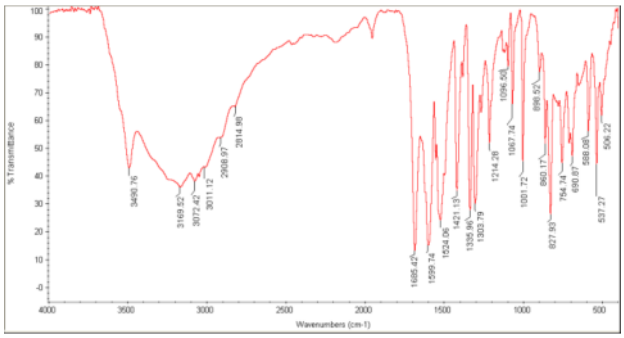
تهیه لیگاند L^{NPI} N– (۴-پیریدیل)ایزونیکوتین آمید

در این پژوهش برای افزایش فعالیت و بالا بردن بازده واکنش تهیه کربوکسامید، نخست ترکیب آلی اسید ایزونیکوتینیک به آسیل هالید تبدیل و سپس استفاده شد. به این منظور، ۴٫۹۲ گرم معادل با ۴۰٫۰ میلی مول اسید ایزونیکوتینیک اسید به ۲۰٫۰ میلی لیتر کلرید تیونیل افزوده شد و به مدت یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تقطیر گردید که محلول شفافی به دست آمد. سپس کلرید تیونیل اضافی در خلأ از نمونه خارج شد و جامد شیری رنگ که کلرید ایزونیکوتینیل بود، در بخش بعدی برای تهیه آمید به کار رفت.

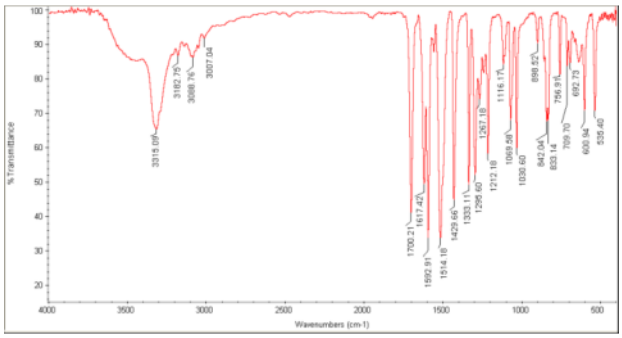
مقدار ۱۸٫۰ گرم کلرید ایزونیکوتینیل (۰٫۱ میلی‌مول) و ۹٫۴۰ گرم از ۴-آمینوپیریدین (۰٫۱ میلی‌مول) در ۱۰۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران خشک (THF) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای ۲۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۱۵٫۰ میلی لیتر تری اتیل آمین (TEA) به آن اضافه گردید. محلول به دست آمده در یک بالون به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد تقطیر شده و سپس دمای محلول به دمای اتاق رسانده شد. سپس، رسوب بی‌رنگ به دست آمده که لیگاند L^{NPI} بود، پس از صاف شدن خشک گردید. بازده تهیه‌ی این ترکیب با جرم مولی ۱۹۹ g/mol و دمای ذوب ۱۸۱-۱۷۹ درجه سلسیوس، حدود ۷۸ درصد محاسبه شد. برخی از نوارهای جذبی این ترکیب در طیف‌سنجی فروسرخ در ۳۴۹۰، ۲۹۰۸، ۲۸۱۴، ۱۶۸۵، ۱۵۹۹، ۱۵۲۴، ۱۴۲۱، ۱۳۳۶، ۱۳۰۴، ۱۲۱۴، ۱۰۶۸، ۱۰۰۲، ۸۶۰، ۸۲۸، ۷۵۵، ۶۹۱، ۵۸۸، ۵۳۷ و Cm^{-1} ۵۰۶ ظاهر شدند (شکل ۳ الف). داده‌های نظری و تجربی

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

تجزیه‌ی عنصری بر اساس فرمول تجربی L^{NPI} در جدول ۱ آمده است که همخوانی خوب آنها، تهیه‌ی لیگاند موردنظر را تایید می‌کند.



الف



ب

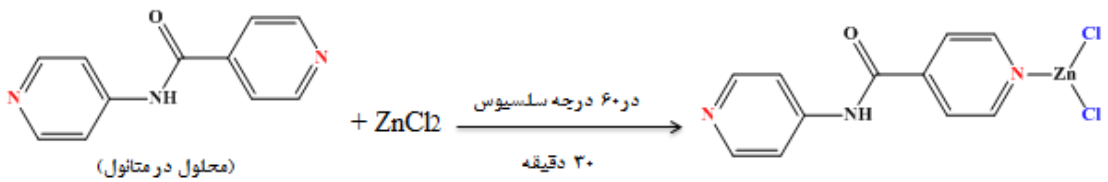
شکل ۳ طیف فروسرخ الف) لیگاند کربوکسامیدی L^{NPI} و ب) کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$.

جدول ۱ نتایج تجزیه‌ی عنصری (CHN) لیگاند L^{NPI}.

عنصر	مقادیر نظری (درصد)	مقادیر تجربی (درصد)
C	۵۶٫۰۶	۵۶٫۴۵
H	۴٫۲۸	۴٫۵۷
N	۱۷٫۸۳	۱۸٫۲۴

تهیه کمپلکس پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$

با حل کردن ۰٫۱۰ میلی مول معادل ۱۹٫۹ میلی گرم از N-(۴-پیریدیل) ایزونیکوتین آمید در ۱۰ میلی لیتر متانول، محلول یکنواختی تشکیل شد. سپس مقدار ۰٫۱۰ میلی مول معادل ۱۳٫۶ میلی گرم کلرید روی جامد به آن اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم خورد. براساس واکنش نشان داده شده در شکل ۴، پس از این مدت رسوب سفیدی که کمپلکس پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ است، صاف شده و با متانول شستشو داده شد. بلورهای سوزنی مناسب برای شناسایی با پراش پرتوی ایکس دارای نقطه‌ی ذوب ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۲۰ روز از محلول متانول با تبخیر آهسته در دمای اتاق به دست آمد. داده‌های نظری و تجربی تجزیه‌ی عنصری در جدول ۲ آمده است که فرمول پیشنهادی کمپلکس را تایید می‌کند. نوارهای جذبی این ترکیب با طیف سنجی فروسرخ قرص این نمونه با KBr در ۳۳۱۵، ۳۱۸۳، ۳۰۸۹، ۳۰۰۷، ۱۷۰۰، ۱۶۱۷، ۱۵۹۲، ۱۵۱۴، ۱۴۲۹، ۱۳۳۳، ۱۲۹۵، ۱۲۱۲، ۱۰۳۰،۱۰۶۹، ۸۴۲، ۷۵۶، ۷۰۹، ۶۰۰ و ۵۳۵ cm^{-1} ظاهر شد (شکل ۳ ب).



شکل ۴ واکنش تشکیل کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ (جایگاه‌های ممکن برای کئوردینه‌شدن لیگاند به فلز با رنگ قرمز نشان داده شده‌اند.)

جدول ۲ نتایج تجزیه‌ی عنصری (CHN) ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$.

عنصر	مقادیر نظری (درصد)	مقادیر تجربی (درصد)
C	۳۹٫۳۸	۳۹٫۷۳

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

H	۲/۷۰	۲/۷۷
N	۱۲/۵۲	۱۲/۸۷

محاسبات نظری

برای تعیین ساختار و بررسی برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در ساختار کمپلکس پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ از سطح سه بعدی هرشفلد و نمودارهای دوبعدی اثر انگشتی که از روش‌های تحلیل تصویری برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی هستند و همچنین از محاسبات براساس نظریه تابعی چگالی (DFT) استفاده شد [۳۲-۳۶]. برای این منظور، ساختار کمپلکس با نرم افزارهای Crystal Explorer17 و Gaussian 09 تحلیل گردید و برهم کنش‌های با اثر بیشتر بر انباشتگی ساختار بلوری مشخص شدند [۳۷]. برای نخستین بار، ساختار و ویژگی‌های الکترونی لیگاند کربوکسامیدی L^{NPI} و اختلاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی پر با پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (HOMO-LUMO) نیز با استفاده براساس تابعی چگالی B3LYP/ 311G(d, p)-6 بررسی گردید.

بحث و بررسی

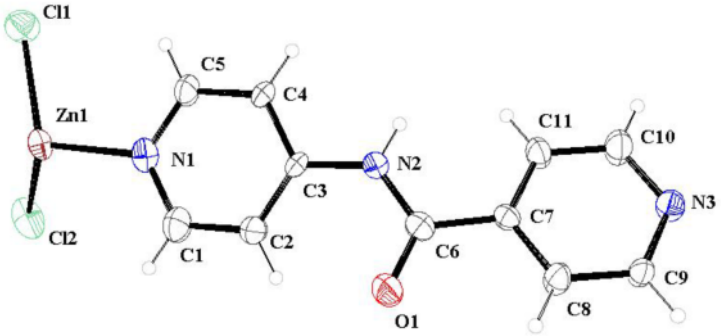
بررسی داده‌های طیف‌سنجی فروسرخ

بررسی داده‌های طیف‌سنجی فروسرخ، که در شکل ۵ نشان داده شده است تشکیل لیگاند L^{NPI} و کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ را تایید می‌کند. در طیف کمپلکس، نوار قوی در $۱۵۱۴\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی پیوند N-H و نوارهای شاخص در ۱۶۰۰ تا $۱۷۰۰\ cm^{-1}$ به ارتعاش‌های گروه آمیدی شامل ارتعاش کششی C=O، ارتعاش کششی C-N و ارتعاش خمشی N-H نسبت داده می‌شود که در تشکیل پیوند هیدروژنی در کمپلکس جامد مشارکت دارند. مقایسه‌ی طیف‌های فروسرخ لیگاند و کمپلکس نشان می‌دهد که مد ارتعاشی کششی گروه کربونیل از $۱۶۸۵\ cm^{-1}$ در لیگاند به سمت بسامدهای بالاتر جابجا شده است. ارتعاش‌های N-H آمیدی لیگاند و کمپلکس نیز در گستره‌ی بسامدهای بالاتر از $۳۰۰۰cm^{-1}$ دیده می‌شود. در مجموع، نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی فروسرخ این کمپلکس با داده‌های بلورشناسی پراش پرتو ایکس همخوانی دارد.

بررسی داده‌های بلورشناسی

داده‌های بلورشناسی به دست آمده از پراش پرتو ایکس بلورهای مناسب کمپلکس پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که این پلیمر در شبکه‌ی بلوری راستگوشی با گروه فضایی ***P c a 2₁*** با پارامترهای یاخته یکه a=20.709(2)Å، b=6.2959(10)Å، c=9.9173(18)Å متبلور شده است. پارامترهای تعیین کننده‌ی درستی برازش R_1 و wR_2 به ترتیب برابر با ۰/۰۴۳۷ و ۰/۱۲۳۱ و نشان دهنده‌ی دقت در تعیین ساختار هستند. با توجه به یافته‌های بلوری، واحد بی‌تقارن در ساختار بلوری ترکیب شامل یک مرکز فلزی روی (Zn) است که دو آنیون کلراید و یک لیگاند کربوکسامیدی L^{NPI} با نسبت ۱:۱ به آن کئوردینه شده‌اند. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل ۵ نشان داده شده است. این ترکیب دارای اختلال ایستا در ساختار است، به طوری که مولکول لیگاند با ضریب اشغال شدگی ۰/۵۳ و ۰/۴۷ با جابجایی گروه آمیدی (CONH) دو جایگاه متفاوت را در ساختار کمپلکس نشان می‌دهد. به بیان دیگر، دو کمپلکس با ضرایب یاد شده همزمان در واحد بی تقارن دیده می‌شوند.

حلقه‌ی ایزونیکوتینیل و حلقه‌ی پیریدیل در یک صفحه نیستند و زاویه‌ی بین دو صفحه ۲۶/۳۱ درجه است (شکل ۶). هر یاخته یکه این ترکیب در بردارنده‌ی ۴ مولکول (Z=۴) شامل ۴ اتم روی، ۸ اتم کلر و ۴ لیگاند کربوکسامیدی است که ساختار انباشته‌ی آن در شکل ۷ نشان داده شده است. گزیده‌ای از فاصله‌ها و زاویه‌های پیوندی ساختار کمپلکس در جدول ۴ آورده شده است. قرار گرفتن این مقادیر در گستره‌ی متعارف این پارامترها، درستی ساختار به دست آمده را تایید می‌کند.

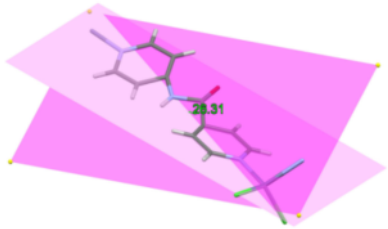


[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

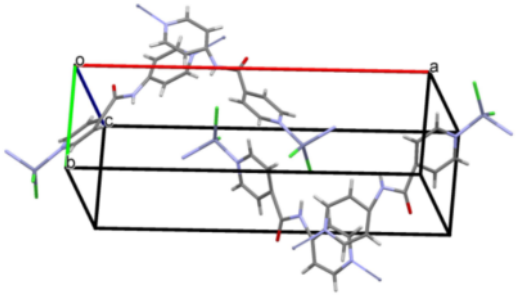
شکل ۵ نمایش بیضی گون‌های گرمایی واحد بی تقارن کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ با احتمال ۳۰درصد.

جدول ۳ داده‌های بلوری ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$

فرمول تجربی	$[C_{11}H_9N_3OZnCl_2]$
جرم مولی (گرم بر مول)	۳۳۲٫۹۴
دما(کلوین)	۲۹۸
طول موج (انگستروم)	۰٫۷۱۰۷۳
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	۰٫۱۵×۰٫۱۸×۰٫۲۲
سیستم بلوری	راستگوشی
گروه فضایی	*P c a 2₁*
a (انگستروم)	۲۰٫۷۰۹(۲)
b (انگستروم)	۶٫۲۹۵۹(۱۰)
c (انگستروم)	۹٫۹۱۷۳(۱۸)
حجم یاخته یکه ($Å^3$)	۱۲۹۳٫۰۴
تعداد مولکول در یاخته یکه	۴
چگالی(گرم بر سانتیمتر مکعب)	۱٫۷۲۳
F(000)	۶۷۲
R_1	۰٫۰۴۳۷
wR_2	۰٫۱۲۳۱
R_{int}	۰٫۰۴۰۶
گستره ی θ جمع آوری شده (درجه)	۱٫۹۶۷ تا ۳۰٫۶۱۸
μ (mm^{-1})	۲٫۳۰۱
$_{min}\Delta\rho$	-۰٫۵۶۵
$_{max}\Delta\rho$	۰٫۳۵۶
CCDC No.	۱۹۹۰۳۹۰



شکل۶ نمایش صفحه‌های دربردارنده‌ی حلقه‌های ایزونیکوتینیل و پیریدیل.



شکل ۷ نمایش یاخته یکه کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ با گروه فضایی ***P c a 2₁***.

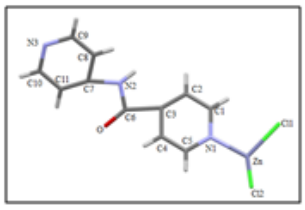
جدول ۴ طول پیوندها (فاصله‌ها (Å) و زوایای پیوندی (°) در ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$.

Zn-Cl1	۲٫۲۱۰	C3-C6	۱٫۷۵۳
Zn-Cl2	۲٫۲۳۴	C6-O	۱٫۲۳۱
Zn-N1	۲٫۰۱۹	N2-H2	۰٫۸۵۸
N1-C1	۱٫۳۸۹	C6-N2	۱٫۳۵۸
C9-N3	۱٫۳۸۸	N2-C7	۱٫۵۴۶
N1-Zn-N2	۱۰۴٫۰۷	C1-N1-C2	۱۲۰٫۱۲
Cl1-Zn-Cl2	۱۲۰٫۷۵	C3-C6-N2	۹۷٫۶۸

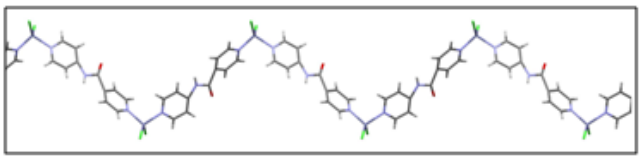
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

Cl2-Zn-N1	۱۰۶٫۰۶	C6-N2-C7	۱۰۴٫۸۹
Cl1-Zn-N1	۱۱۰٫۱۶	C9-N3-C10	۱۱۹٫۸۲

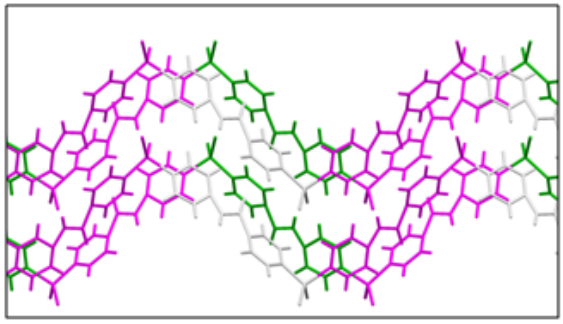
در این ساختار، لیگاند کربوکسامیدی به واسطه اتم نیتروژن حلقه‌ی ایزونیکوتینیل با طول پیوند ۲٫۰۱۹ انگستروم به فلز مرکزی کئوردینه شده است. واحد بی‌تقارن این ترکیب با وجود دو نیتروژن برای کئوردینه‌شدن روی حلقه‌ها در راستای محور c گسترش یافته و پلیمر کئوردیناسیونی یک بعدی را در راستای محور c ایجاد می‌کند (شکل ۸). اتم Zn دارای محیط کئوردیناسیونی چهاروجهی انحراف یافته بوده که دو جایگاه آن با اتم‌های کلر و دو جایگاه دیگر با اتم‌های نیتروژن دو لیگاند کناری اشغال شده است. به این ترتیب، اتم Zn پلی بین دو اتم نیتروژن از دو لیگاند مختلف یکی از حلقه اسیدی و دیگری از حلقه‌ی آمینی بوده و زاویه‌ی N-Zn-N برابر با °۱۰۴٫۰۷ و زاویه‌ی Cl-Zn-Cl برابر با ۱۲۰٫۷۵درجه است. چنان که در شکل ۹ نشان داده شده است اتم‌های کلر با پیوند هیدروژنی با گروه NH زنجیره‌ی کناری برهم کنش قوی دارند که این برهم کنش در ساختار بلوری کمپلکس از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به ساختار بلوری ترکیب پلیمری در راستای محورها در شکل ۱۰، هر مولکول کمپلکس در زنجیره به صورت سر به دم کنار مولکولی از زنجیره‌ی مجاور قرار داشته و برهم کنش هیدروژنی Zn-Cl···H-N بین دو زنجیر وجود دارد. تشکیل این پیوند هیدروژنی موجب گسترش و استحکام ساختار انباشته‌ی بلوری می‌شود. زنجیره‌های زیگزاگی ایجاد شده توسط انواع دیگری از برهم کنش‌های غیر کووالانسی نیز تقویت می‌گردند که از آن جمله می‌توان برهم‌کنش‌های C-H···O و C-H···Cl را نام برد. برهم کنش C-H···O موجب اتصال زنجیرها می‌شود به طوری که C-H حلقه‌ی اسیدی یک زنجیر با اکسیژن آمیدی زنجیره‌ی کناری برهم کنش دارد. چرخش و انحراف حلقه‌های لیگاند برهم‌کنش دیگری را بین C-H حلقه‌های لیگاند با Cl زنجیره‌ی دیگری از پلیمر موجب می‌شود. حضور این برهم کنش‌ها موجب پایداری هرچه بیشتر ساختار زنجیری می‌گردد. پارامترهای هندسی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی موجود در ترکیب پلیمری در جدول ۵ آورده شده است.



واحد بی تقارن پلیمر $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$

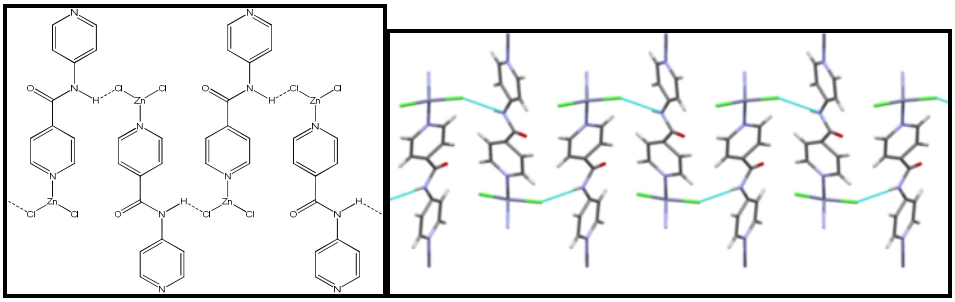


تشکیل پلیمر یک بعدی $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در جهت c

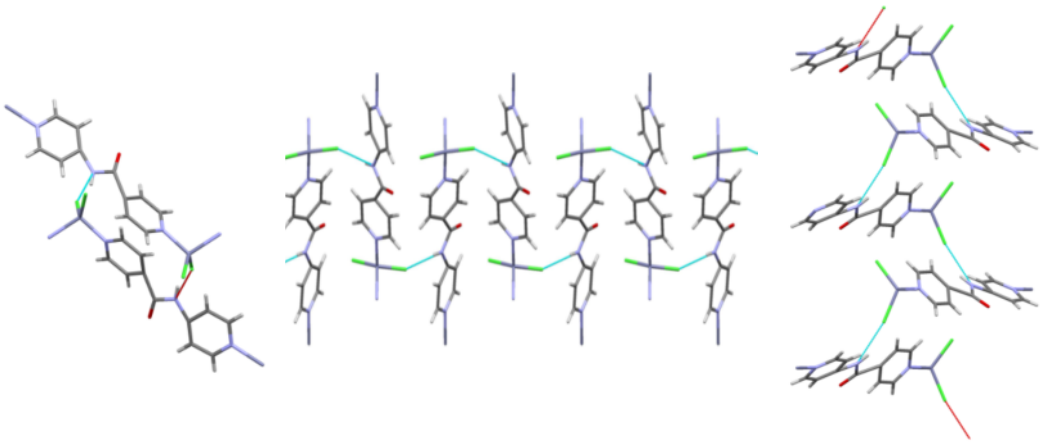


[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

شکل۸ نمایش انباشتگی پلیمر تک بعدی $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در راستای محور c.



شکل ۹ طرحی از چگونگی اتصال زنجیرهای پلیمر کئوردیناسیونی $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در ساختار بلوری (پیوند هیدروژنی Zn-Cl···H-N مهم‌ترین برهم‌کنش غیر کووالانسی در انباشتگی ساختار بلوری کمپلکس است).



الف ب پ

شکل۱۰ نمایش پیوندهای هیدروژنی پلیمر $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در راستای الف) محور a، ب) محور b پ- محورc.

جدول ۵ پارامترهای هندسی پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی در ساختار ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$

D-H…A	D-H(Å)	H…A(Å)	D…A(Å)	<D-H…A(°)
N2-H…Cl	۰٫۸۵۸	۲٫۴۸۶	۳٫۳۲۷	۱۵۲٫۷۲
C9-H…Cl	۰٫۹۲۹	۲٫۹۳۱	۳٫۵۴۴	۱۲۴٫۷۷
C1-H…O	۰٫۹۲۹	۳٫۰۰۸	۳٫۱۵۷	۹۰٫۵۹

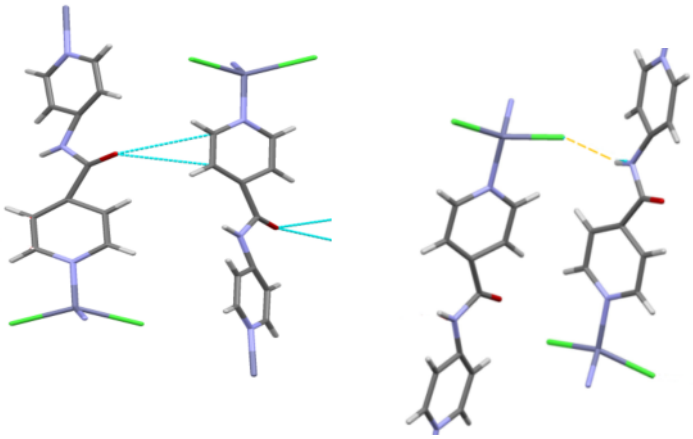
میکروسکوپ الکترونی روبشی از روش‌های قدرتمند برای بررسی اندازه و سطح ذرات است [۳۹،۳۸] که در این پژوهش برای تصویربرداری از نمونه‌ی پودری پلیمر $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ استفاده شد. پس از قرار دادن نمونه در محفظه‌ی دستگاه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلأ مناسب رسید و پرتو الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی، باریک شده و نمونه توسط پرتوها روبش گردید. در نتیجه‌ی این روبش، سیگنال‌های مناسب تولید و توسط آشکارسازها به تصویر تبدیل شدند. دو تصویر از این نمونه‌ی پلیمری با مقیاس‌های ۲ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. براساس تصاویر به دست آمده، اندازه‌ی ذرات به طور میانگین ۳٫۴ میکرومتر است.

تحلیل سطح هرشفلد

بررسی دقیق‌تر برهم کنش‌های بین‌مولکولی موثر در انباشتگی بلوری ترکیب پلیمری تهیه شده با استفاده از تحلیل سطح هرشفلد و نمودارهای اثر انگشتی برای کمپلکس انجام شد. این

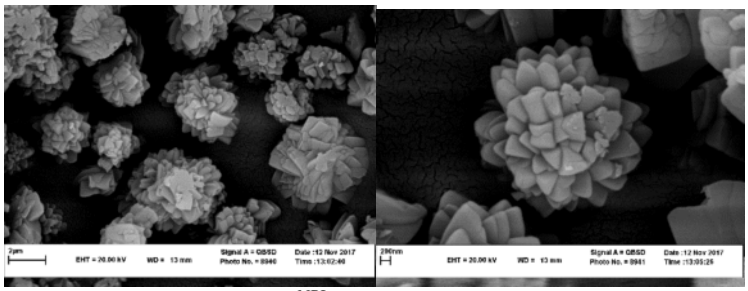
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

سطوح که اطلاعاتی درباره‌ی همه برهم کنش‌های بین‌مولکولی در ساختار، نوع و درصد برهم‌کنش‌ها می‌دهد برای ترکیب در گستره‌ی ۰٫۵۸۰- تا ۱٫۲۰۸ رسم شد. تحلیل سطح هرشفلد برای این کمپلکس حضور پیوندهای هیدروژنی و سایر برهم کنش‌ها و درصد مشارکت آن‌ها را در انباشتگی بلوری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ مشخص نمود. چنان که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، در این ترکیب برهم کنش هیدروژنی Zn-Cl···H-N با کوتاه‌ترین فاصله (۲٫۳۵۳ آنگستروم) از عوامل اصلی در هدایت و کنترل انباشتگی است. دو زنجیره‌ی پلیمری از طریق برهم کنش هیدروژنی بین Zn-Cl یک زنجیره با N-H زنجیره‌ی کناری منجر به گسترش چارچوب ساختاری این ترکیب می‌شود. این برهم کنش در نمودار اثر انگشتی ترکیب به صورت دوشاخه در شکل ۱۴ الف نمایش داده شده است. در میان سایر برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی نیز برهم‌کنش CH···π بین C-H حلقه‌ی پیریدیل و پذیرنده‌های π (برای مثال گروه آمیدی با فاصله‌ی ۳٫۸۱۳ انگستروم)، سهم قابل ملاحظه‌ای (۱۷٫۶ درصد) در انباشتگی بلور دارد. نمودار اثر انگشتی ناشی از این برهم کنش در شکل ۱۴ب نشان داده شده است. سایر برهم‌کنش‌ها در ساختار پلیمری ترکیب سهم کمتری در انباشتگی ترکیب دارند. در شکل ۱۵، درصد توزیع برهم‌کنش‌های مختلف در $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ نشان داده شده است که Cl···H (۳۰٫۸٪)، H···H (۱۹٫۰٪)، C···H (۱۷٫۶٪)، N···H (۶٫۲٪)، N···Zn (۴٫۸٪)، O···C (۳٫۶٪)، O···H (۳٫۲٪)، Zn···H (۲٫۵٪)، O···Cl (۱٫۲٪)، C···C (۰٫۷٪) هستند.



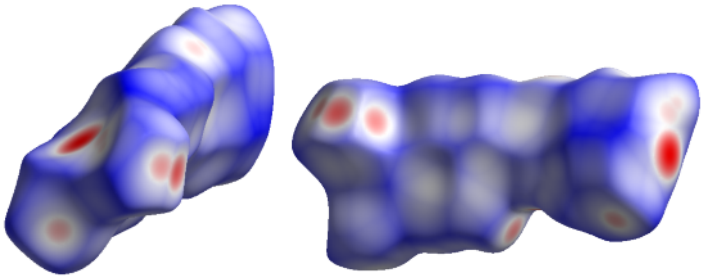
الف ب

شکل ۱۱ برهم کنش‌های غیر کووالانسی در ساختار بلوری انباشته ی کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$: الف) برهم کنش هیدروژنی Zn-Cl···H-N لیگاندهای دو زنجیر کنار هم و ب) برهم کنش هیدروژنی C-H···O لیگاندهای دو زنجیر کنار هم.

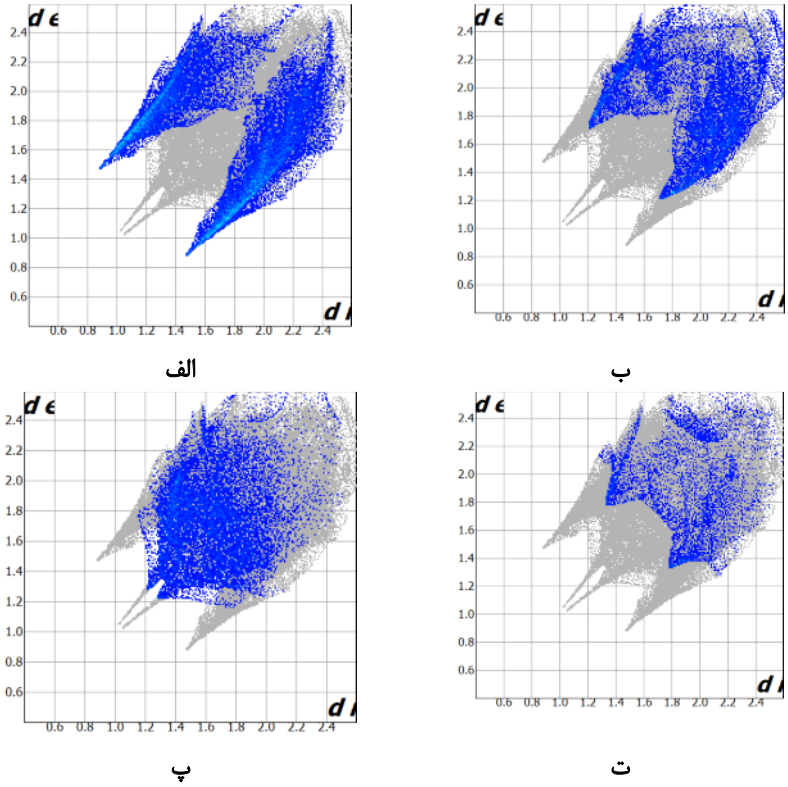


شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) از پلیمر $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ با مقیاس های الف) ۲ µm و ب) ۲۰۰nm.

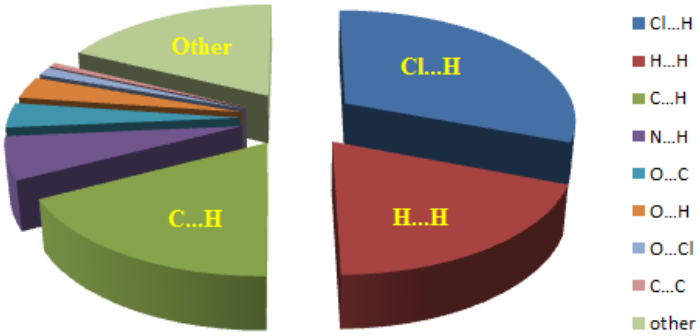
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]



شکل ۱۳ سطح سه بعدی هرشفلد ترکیب $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$



شکل ۱۴ نمودارهای دوبعدی اثر انگشتی ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$. الف) برهم کنش (N) Cl...H ب) برهم کنش C...H، پ) برهم کنش H...H، ت) برهم کنش N...H.



شکل۱۵ تحلیل سطح هرشفلد و درصد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در حالت جامد ترکیب پلیمری $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$.

جذب گاز هیدروژن

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

چنان که اشاره شد، استفاده از مواد با توانایی جذب سطحی گاز هیدروژن می‌تواند ما را از مصرف سوخت‌های فسیلی بی نیاز گرداند. در این پژوهش برای اندازه‌گیری میزان جذب گاز هیدروژن توسط نمونه، ۰٫۵ گرم از نمونه پلیمری به مدت ۲ ساعت برای گاززدایی در کوره با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و سپس بررسی جذب گاز در دمای اتاق انجام گردید. نتایج نشان داد که در ساختار این ترکیب پلیمری، حفره‌های ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری سبب جذب ۱٫۳۱۷ میلی مول گاز هیدروژن در یک گرم از پلیمر شده است. در مقایسه با جذب گاز هیدروژن توسط چارچوب های فلز-آلی در دمای اتاق، مقدار جذب گاز در ترکیب تهیه شده قابل ملاحظه بوده و مشابه با مقادیر گزارش شده برای ترکیب MOF-5 است [۴۰].

بررسی نتایج محاسبات نظری

مهم‌ترین عامل در کنترل آرایش مولکول‌ها، در یک ساختار بلوری برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است. در ترکیب‌های با بیش از یک نوع برهم‌کنش غیرکووالانسی، برهم‌کنش‌ها برهم اثر دارند و رقابت بین آن‌ها ساختار نهایی را تعیین می‌کند. مقایسه‌ی قدرت برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در شناسایی بلور و انباشتگی ساختار بلوری اهمیت دارد. در این پژوهش، پس از تعیین دقیق ساختار مولکولی کمپلکس کئوردیناسیونی با استفاده از پراش پرتو ایکس و تحلیل سطوح هیرشفلد، ساختار کمپلکس روش‌های محاسباتی بررسی شد. برای این منظور، نخست با محاسبات DFT، ساختار لیگاند L^{NPI} با گروه نقطه‌ای C_1 و گشتاور دوقطبی ۱٫۵۵۷۹ به روش B3LYP و تابع پایه 6-311G(d, P) بهینه گردید و سپس با روش B3LYP/6-311G(d, P)، ویژگی‌های الکترونی لیگاند، توزیع بار الکترونی لیگاند آزاد و همچنین لیگاند کئوردینه شده به $ZnCl_2$ بر اساس تحلیل NBO بررسی شد. چگالی الکترونی محاسبه شده برای همه اتم‌ها در جدول‌های ۶ و ۷ آورده شده است. براساس نتایج به دست آمده، با کئوردینه‌شدن لیگاند L^{NPI} به فلز تغییراتی در ساختار الکترونی لیگاند ایجاد می‌شود. بیشترین تغییرات مشاهده شده مربوط به مکان کئوردینه شدن فلز به لیگاند است، در حالی که منطقه‌ی آمیدی تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد. افزایش چگالی الکترونی روی اتم N_1 در کمپلکس حدود ۰٫۳۷۱ است که با کئوردینه‌شدن حلقه ایزونیکوتینیل به فلز و پدیده‌ی π- برگشتی بین حلقه‌ی آروماتیک و مرکز فلزی صورت می‌گیرد. اتم‌های هیدروژن متصل به کربن‌های کنار اتم نیتروژن کئوردینه شده به فلز نیز به دلیل مجاورت با اتم‌های کلر و تشکیل پیوندهای هیدروژنی ضعیف C-H···Cl، دچار کاهش چگالی بار شده‌اند. سطوح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی لیگاند در حالت آزاد و کئوردینه محاسبه شد. چنان که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، در ساختار لیگاند آزاد اوربیتال‌ها در کل ساختار پخش شده‌اند که می‌توان آن را به وجود π نامستقر در کل ساختار مربوط دانست. پایین‌ترین اوربیتال پر در کمپلکس نیز روی حلقه ایزونیکوتینیل نشان دهنده تمایل آن برای کئوردینه‌شدن است. ساختار کمپلکس نیز با روش‌های محاسباتی بهینه گردید و طول پیوندهای محاسباتی ساختار با طول پیوندهای به دست آمده برپایه بلورشناسی با پرتوی ایکس مقایسه و در جدول ۸ گزارش شد. چنان که دیده می‌شود، همخوانی خوبی بین مقادیر نظری و تجربی وجود دارد.

جدول ۶ توزیع چگالی بار الکتریکی محاسبه شده بر اتم‌های لیگاند آزاد L^{NPI} و لیگاند کئوردینه شده به فلز .

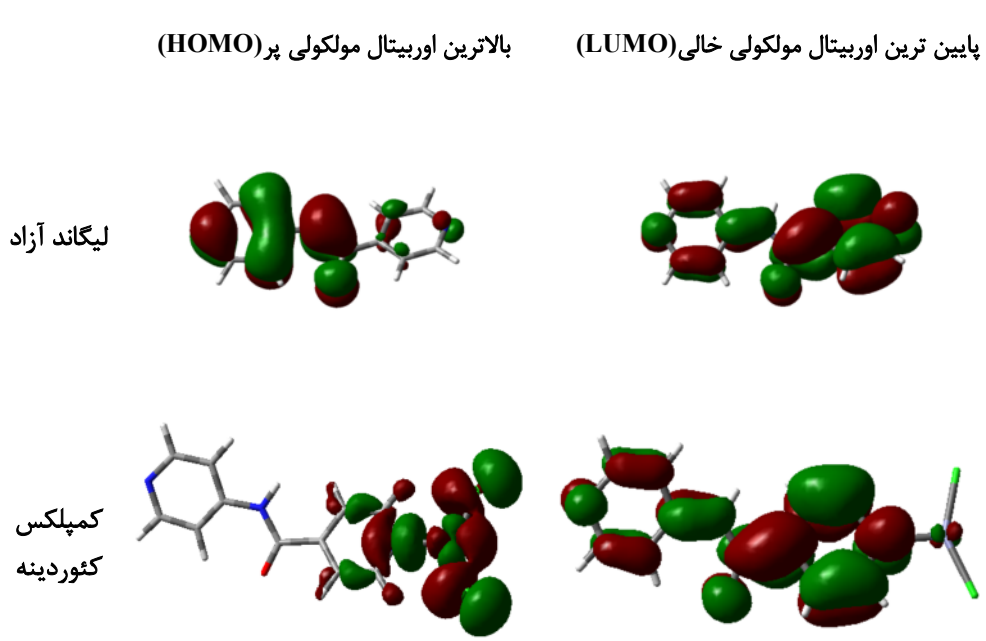
اتم	لیگاند آزاد	لیگاند کئوردینه شده به فلز
N1	-۰٫۲۸۰	-۰٫۶۵۱
C1	۰٫۰۷۱	۰٫۱۷۷
H(C1)	۰٫۱۱۷	۰٫۱۸۰
C2	-۰٫۱۶۴	-۰٫۱۷۵
C3	-۰٫۰۷۴	-۰٫۰۵۲
C4	-۰٫۱۲۲	-۰٫۱۳۶
C5	۰٫۰۷۴	۰٫۱۷۷
H(C5)	۰٫۱۲۰	۰٫۱۸۲
C6	۰٫۴۳۳	۰٫۴۴۲

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

O	-۰٫۳۴۷	-۰٫۳۳۷
N2	-۰٫۴۶۰	-۰٫۴۵۸
H(N2)	۰٫۲۳۵	۰٫۲۳۷
C7	۰٫۲۷۴	۰٫۲۷۰
C8	-۰٫۲۱۵	-۰٫۲۱۳
C9	۰٫۰۶۸	۰٫۰۷۲
N3	-۰٫۲۹۴	-۰٫۲۸۸
C10	۰٫۰۶۳	۰٫۰۶۶
C11	-۰٫۱۸۰	-۰٫۱۷۷

جدول ۷ اختلاف انرژی محاسبه شده بین سطوح اوربیتالی در ساختار لیگاند آزاد L^{NPI} و کمپلکس کئوردینه برحسب Kcal/mol.

اختلاف سطح انرژی	انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی خالی	انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده	
۱۱۷٫۴۷۴	۴۸٫۲۱۱	۱۶۵٫۶۸۵	لیگاند L^{NPI} آزاد
۹۵٫۸۱۳	۷۸٫۵۴۴	۱۷۴٫۳۵۷	کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$



شکل۱۶ توزیع فضایی اوربیتال‌های لیگاند کربوکسامید L^{NPI} و کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$.

جدول ۸ طول پیوندهای نظری و تجربی در کمپلکس $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$(بر حسب Å)

	تجربی	محاسباتی
Zn-Cl1	۲٫۲۳۴	۲٫۱۷۹
Zn-Cl2	۲٫۲۱۰	۲٫۱۷۶
Zn-N1	۲٫۰۱۹	۲٫۰۶۵
N1-C1	۱٫۳۸۹	۱٫۳۴۳
C1-C2	۱٫۳۹۰	۱٫۳۸۷
C2-C3	۱٫۳۹۲	۱٫۳۹۶
C3-C4	۱٫۳۹۰	۱٫۳۹۵
C4-C5	۱٫۳۹۰	۱٫۳۸۵

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

C3-C6	۱٫۷۵۳	۱٫۵۱۳
C6-O	۱٫۲۳۱	۱٫۲۱۵
C6-N2	۱٫۳۵۸	۱٫۳۷۳
N2-H	۰٫۸۵۸	۱٫۰۰۸
N2-C7	۱٫۵۴۶	۱٫۴۰۸
C7-C8	۱٫۳۹۰	۱٫۳۹۹
C8-C9	۱٫۳۹۲	۱٫۳۸۸
C9-N3	۱٫۳۸۸	۱٫۳۳۶
N3-C10	۱٫۳۸۷	۱٫۳۳۵
C10-C11	۱٫۳۹۰	۱٫۳۹۳
C11-C7	۱٫۳۹۰	۱٫۳۹۸

برداشت

در این پژوهش، لیگاند کربوکسامیدی L^{NPI} و پلیمر کئوردیناسیونی یک بعدی $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ تهیه شد و ساختار پلیمر کئوردیناسیونی تعیین گردید. سرانجام، اثر برهم‌کنش-های بین‌مولکولی در ساختار پلیمر بررسی شد. نتایج به دست آمده از بررسی ساختار بلوری و تحلیل هرشفلد نشان داد که در ساختار پلیمری کمپلکس کئوردیناسیونی، برهم کنش هیدروژنی Zn-Cl···H-N نقش مهمی در انباشتگی و پایداری ساختار بلوری ترکیب دارد.

قدردانی

نویسندگان، از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه (با کد طرح ۳/۴۱۹۱۸) صمیمانه قدردانی می‌کنند.

پیوست: داده‌های تکمیلی

اطلاعات کامل بلورشناسی ترکیب $[ZnCl_2(L^{NPI})]_n$ در پایگاه ساختاری‌کمبریج (CSD) با شماره ۱۹۹۰۳۹۰ به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

مراجع

[1] Desiraju G. R., *"Crystal Engineering: A Holistic View"*, Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 8342-8356.

[2] Desiraju G. R., *"Crystal Engineering: From Molecule to Crystal",* J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 9952–9967.

[3] Althagbi H. I., Lane J. R., Saunders G. C., Webb S. J., *"Engineering polar crystal structures by p–p stacking of N-perfluoroarylbenzimidazoles"* , J. Fluor. Chem., 166 (2014) 88–95.

[4] Braga D., Desiraju, G. R., Miller, J. S., Orpen, A. G., Price, S. L.,*" Innovation in crystal engineering"*, CrystEngComm, 4, (2002) 500–509.

[5] Lee B., *"Developments in inorganic crystal engineering"* , Chem. Soc. Rev., 33 (2004) 476–489.

[6] Moulton B., Zaworotko M., *" From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids",* Chem. Rev., 101 (2001)1629 -1658.

[7] Braga D., Grepioni F., *"Making crystals from crystals: a green route to crystal engineering and polymorphism ",* Chem. Commun., 29 (2005) 3635-3645.

[8] Rahmani, M., Salimi, A., Mohammadzadeh, S., Sparkes, H. A., *"The supramolecular effect of aromaticity on the crystal packing of furan/thiophene carboxamide compounds ",* CrystEngComm, 18 (2016) 8953-8960.

[9] Azadbakht A., Abbasi A. R., Derikvand Z., Morsali A.,*"Characterization of crystal structure of 4-(4H-1,2,4-Triazol-4-yl) phenol prepared by hydrothermal method"*, Iran J. Cryst. Miner., 24, (2016), 581-586

[10] Mukherjee A., *"Building upon Supramolecular Synthons: Some Aspects of Crystal Engineerings"*, Cryst. Growth Des., 15 (2015) 3076−3085.

[11] Desiraju G. R., "*Reflections on the Hydrogen Bond in Crystal Engineering*", Cryst. Growth Des., 11 (2011) 896–898.

[12] Mukherjee G., Biradha K., *"Dynamic Layered Coordination Polymer: Adsorption and Separation of Aromatics and I2 by Single Crystals",* Cryst. Growth Des., 14 (2014) 3696−3699

[13] Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W.S., Withersby M. A., Schroder M., *"Inorganic crystal engineering usingself-assembly of tailored building-blocks"* Coord. Chem. Rev., 183 (1999) 117–138.

[14] Mukhejee G., Biradha K., *"Crystal Engineering Studies with Monocarboxamidoalkanes Having C- or N-*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

*from N-(4-Pyridyl)*isonicotinamide " Langmuir 20 (2004) 10413-10418.

[26] CrysAlisPRO Software system, Version 1.171.39.31c. Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Corporation, Oxford, U. K. 2017.

[27] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H., *"OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program"* J. Appl. Cryst. 42, (2009) 339-341.

[28] Sheldrick, G.M., *" A short history of SHELX"* Acta Cryst. A64, (2008) 112-122.

[29] Sheldrick, G.M., "Crystal structure refinement with SHELXL" Acta Cryst. C71, (2015) 3-8.

[30] Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A., CrystalExplorer 17, University of Western Australia, 2017.

[31] Frisch, M. J. Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[32] Alizadeh M.H., Salimi A.R., *" Density functional theory and Hartree–Fock studies: Geometry, vibrationalfrequencies* and electronic properties *of Anderson-type heteropolyanion,*$[XM_6O_{24}]^{n-}$ *(X=*Te^{VI}*,* I^{VII} *and M= Mo, W) and* $[Sb^{V}W_6O_{24}]^{7-}$*",* Spectrochim. Acta 65A (2006) 1104–1111.

[33] Salehi H., Nazari H.*," Calculation of electronic and structure properties of the semi-conductor MgSe by using the FP-LAPW method"*, Iran J. Cryst. Miner., 17 (2009) 489-496.

[34] Jarzembska K. N., Hoser A. A., Kaminski R., Madsen A. Ø., Durka K., Wozniak K., *"Combined Experimental and Computational Studies of Pyrazinamide and Nicotinamide in the Context of Crystal Engineering and Thermodynamics",* Cryst. Growth Des. 14 (2014) 3453-3465.

[35] Notash B., *" Synthesis, characterization and crystal structure determination of new coordination polymers of cadmium (II) based on pyridine hydrazide ligands"*, Iran J. Cryst. Miner., 26 (2019) 1001-1012.

[36] Karimi Ahmadabad F., Pourayoubi M., Necas M., *" Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of acidic salt [4-methyl phenyl ammonium][(O-phenyl) (hydroxyl) phosphate], [4-*CH_3*-*$C_6H_4NH_3$*][(*C_6H_5O*)P(O)(O)(OH)]"*, Iran J. Cryst. Miner., 25 (2017) 199-206.

[37] Samie A., Salimi A., *" Orientation-dependent conformational polymorphs in two similar pyridine / pyrazine phenolic esters "*, CrystEngComm, 21 (2019), 3721-3730.

Terminal Pyridine and Their Coordination Complexes" Cryst. Growth Des., 11 (2011) 5649-5658.

[15] Biradha K., *"Crystal engineering: from weak hydrogen bonds to co-ordination bonds",* CrystEngComm, 5 (2003) 374-384.

[16] Braga D., Maini L., Polito M., Grepioni F.*,"Hydrogen bonding interactions between ions: A powerful tool in molecular crystal engineering",* Struct. Bond., 111 (2004) 1-32.

[17] Steed J. W., Atwood J. L., *"Supramolecular Chemistry",* Wiley, Chichester, U. K., 2000

[18] Amani A., Derikvand Z., Azadbakht A., Notash B., *"Synthesis, characterization and crystal structure of a co-crystal compound including 4,4'-bipyridine, 3-nithrophthalic acid (in persian)"* Iran J. Cryst. Miner., 25 (2017) 207-212.

[19] Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D. C., Crabtree R. H., Dannenberg J., Hobza P., Kjaergaard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. *"Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011)* ", Pure Appl. Chem., 83 (2011) 1637–1641.

[20] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., *"Functional Porous Coordination Polymers"* Angew. Chem. Int. Ed., 43 (2004) 2334 –2375.

[21] Kubota Y., Takata M., Matsuda R., *" Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer"* ., Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 920 –923.

[22] Khavasi H. R., Mir Mohammad Sadegh B.,*"Effect of robust π-π stacking synthon on the formation of mercury coordination compounds; an unusual pseudo-square planar geometry",* Dalton Trans., 43 (2014) 5564-5573.

[23] Hadad zade H., Rezvani A. R., *"Crystal Structure of Trans- [bis(2,5-dichlorophenylcyanamido) {N,N'-propanediylbis(2,3-butadien-2-imine-3-oxime)} Cobalt(III)], trans-[Co((DO)(DOH)pn)(2,5-Cl2pcyd)2]* ", Iran J. Cryst. Miner., 12 (2004) 273-284.

[24] Khavasi H. R., Ghanbarpour A. R., Azhdari Tehrani A., *"The role of intermolecular interactions involving halogens in the supramolecular architecture of a series of Mn(II) coordination compounds"*, RSC Adv., 6 (2016) 2422-2430.

[25] Krishna Kumar D., Amilan Jose D., Dastidar P., Das A.,*"Nonpolymeric Hydrogelator Derived*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]

[38] Tanaka, D., Henke, A., Albrecht, K., Moeller, M., Nakagawa, K., Kitagawa, S., & Groll, J., *"Rapid preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics".* Nature Chemistry, 2(5), (2010) 410–416.

[39] Panahi, P., Nouruzi, N., Doustkhah, E., Mohtasham, H., Ahadi, A., Ghiasi-Moaser, A., Rostamniaa A., Mahmoudi G., Khataee A., *" O Zirconium based porous coordination polymer (PCP) bearing organocatalytic ligand: a promising dual catalytic center for ultrasonic heterocycle synthesis",* Ultrasonics - Sonochemistry 58 (2019) 104653.

[40] Rostami S., Nakhaei Pour A., Salimi A., Abolghasempour A., *" Hydrogen adsorption in metal- organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture",* Int. J. Hydrog. Energy, 43 (2018) 7072-7080.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.16.2]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.1023]