



تهیه و بررسی ساختار بلوری ترکیب بیس (۳، ۳، ۵، ۵) - تترامتیل بنزیدینوم) بیس (پیریدین - ۲، ۶ - دی کربوکسیلاتو) نیکلات (II) مونوهیدرات

ژانت سلیمان نژاد^{۱*}، سیما صدقی نیا^۱، مینا نصیبی پور^۲

۱ - دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران

۲ - دانشکده شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز

(دریافت مقاله: ۹۵/۹/۲۴، نسخه نهایی: ۹۵/۱۱/۳۰)

چکیده: ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۱) که pydc و tmb به ترتیب لیگندهای ۳، ۳، ۵، ۵ - تترامتیل بنزیدین و پیریدین - ۲، ۶ - دی کربوکسیلیک اسید هستند، از روش انتقال پروتون سنتز شده و ساختار بلوری آن به وسیله پراش پرتو X تعیین شد. این ترکیب در سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $C2/c$ متبلور شده است. واحد بی تقارن این ترکیب حاوی نیمی از کمپلکس آنیونی $[\text{Ni}(\text{pydc})_2]^{2-}$ ، یک مولکول ۳، ۳، ۵، ۵ - تترامتیل بنزیدین پروتونه شده به عنوان کاتیون همراه و نیمی از یک مولکول آب کوئوردینه نشده است. در این ترکیب وجود پیوندهای هیدروژنی قوی $\text{O}-\text{H} \dots \text{N}$ و $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ به همراه برهم کنش های $\pi \dots \pi$ و $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ موجب خودتجمعی و تشکیل یک ساختار سوپرامولکولی جدید شده اند.

واژه های کلیدی: ترکیبات انتقال پروتون؛ پیریدین - ۲، ۶ - دی کربوکسیلیک اسید؛ ۳، ۳، ۵، ۵ - تترامتیل بنزیدین؛ بلورشناسی؛ ساختار بلوری.

مقدمه

گروه پژوهشی ما تلاش دارد تا بر پایه اطلاعات موجود یا با توجه به قابلیت های فضایی، توپولوژیکی (مربوط به هندسه ساختاری) و پیوندهای بین مولکولی (به ویژه پیوند هیدروژنی) بین واحدهای ساختاری شرکت کننده طراحی و ساخت مواد بلوری جدیدی را مهندسی کند [۱۰، ۱۱]. در ادامه کارهای پژوهشی بیان شده، ترکیب انتقال پروتون $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۱) سنتز و ساختار مولکولی و بلوری آن جهت بررسی برهم کنش های موجود تعیین شد که در این گزارش ارائه می شود.

آماده سازی و دستگاهها

همه مواد استفاده شده در این پژوهش با خلوص تجزیه ای از شرکت های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون خالص سازی

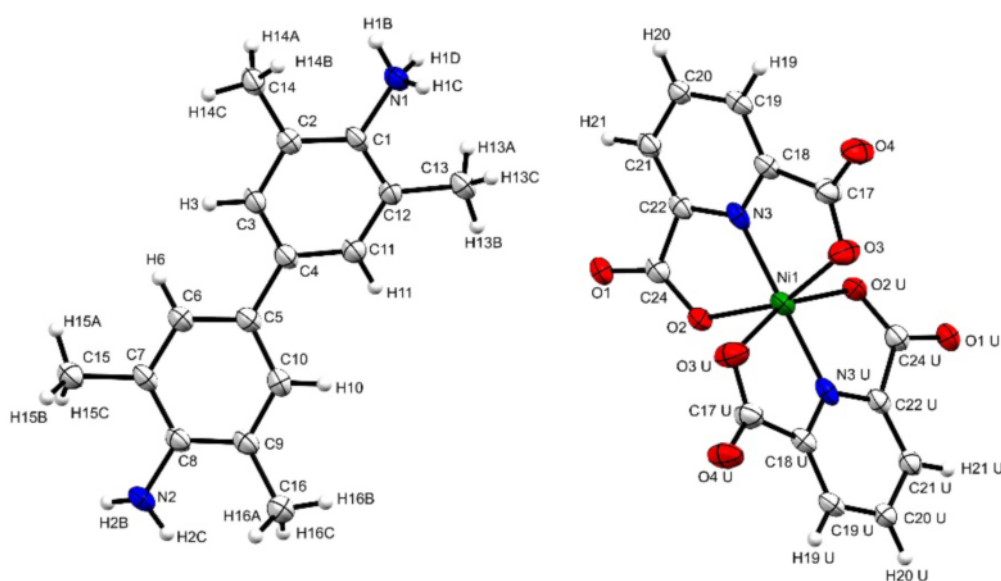
پیوندهای هیدروژنی اساس آرایه های وسیعی از سیستم - هایی هستند که در حوزه های مختلف و وسیع علم از برهم کنش های ظریف بین بازهای DNA تا تجمع های منظم سوپرامولکولی حضور دارند. با توجه به جهت گیری مشخص و انرژی های پیوندی به نسبت کم، پیوندهای هیدروژنی در سنتزهای غیر کووالانسی سوپرامولکولی و مهندسی بلور اهمیت بسزایی دارند. افزون بر این، برهم کنش های غیر کووالانس همچون پیوند هیدروژنی، برهم کنش های $\text{C}-\text{O} \dots \pi$ و $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ تأثیر قابل توجهی بر انباشتگی ساختار مولکولی دارند [۱-۴].

در چند دهه اخیر، پژوهش های وسیعی پیرامون سنتز و شناسایی سیستم های سوپرامولکولی و کمپلکس های آن ها با یون های مختلف فلزی انجام شده است [۵-۹]. در همین راستا

بحث و نتیجه‌گیری

ساختار مولکولی ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) در شکل ۱ نشان داده شده است. داده‌های بلورشناسی، طول و زوایای پیوندی و مختصات پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب در جدول‌های ۱، ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. این ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل و گروه فضایی $C2/c$ متبلور شده است و پارامترهای سلول واحد آن $a = 36798(13) \text{ \AA}$ ، $b = 7831(3) \text{ \AA}$ ، $c = 15907(6) \text{ \AA}$ و $\beta = 114.802(2)^\circ$ هستند. مقدار R نهایی برای 4733 بازتاب مستقل برابر 0.063 است.

در هر واحد بی‌تقارن از این ترکیب، نیمی از کمپلکس آنیونی نیکل (II) با پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلات، یک کاتیون $5',5',3',3'$ -تترامتیل‌بنزیدینیوم و نیمی از یک مولکول آب وجود دارد (شکل ۱). کمپلکس آنیونی در ترکیب ۱ از دو گروه پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلات که هر یک به عنوان لیگاند سه دندانه عمل کرده و یک اتم نیتروژن و دو اتم اکسیژن خود را در اتصال به فلز مرکزی شرکت می‌دهند، تشکیل شده است. شش اتم کوئوردینه شونده آرایش هشت وجهی انحراف یافته را در اطراف یون فلز به وجود می‌آورند. کاتیون $5',5',3',3'$ -تترامتیل‌بنزیدینیوم نقش موازنه کننده بار در ساختار بلوری ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ را دارد.



شکل ۱ ساختار مولکولی ترکیب ۱ که مولکول آب برای وضوح بهتر حذف شده است (کد تقارنی برای اتم‌هایی که در کنار نام و شماره آنها حرف U آمده، $-x, y, -z+1/2$ است).

بیشتر به کار رفته‌اند. داده‌های پراش پرتو X تک بلور با دستگاه پراش‌سنج مدل Burker SMART (پرتو $k\alpha$ مولیبدن) در دمای 150 کلوین جمع‌آوری شده است. ساختار بلور از روش مستقیم تعیین و اصلاح نتایج به روش حداقل مربعات کامل ماتریس کامل بر پایه F^2 با نرم افزار SHELX-97 انجام شد [۱۲]. برای تهیه تصاویر از نرم افزار مرکوری استفاده شده است [۱۳].

فایل اطلاعات بلورشناسی (cif) در مرکز داده‌های بلورشناسی کمبریج (CCDC) با کد CCDC 1491823 به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

روش آزمایش

محلول 0.33 میلی‌مول (0.08 گرم) $5',5',3',3'$ -تترامتیل‌بنزیدین، در دی‌کلرومتان (4 میلی‌لیتر) به دقت به صورت لایه-ای به زیر محلول 0.16 میلی‌مول (0.28 گرم) پیریدین- $6,2$ -دی‌کربوکسیلیک اسید و 0.8 میلی‌مول (0.21 گرم) نیکل (II) نترات شش‌آبه، در 60 میلی‌لیتر آب که به مدت 5 دقیقه در دمای 70 درجه سلسیوس مخلوط شده بود، افزوده شد. پس از دو روز بلورهای مکعبی شکل به رنگ سبز-آبی در حد فاصل دو لایه با بازده 75 درصد پدیدار شدند که در دمای بالای 300 درجه سلسیوس تجزیه شدند.

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

فرمول	$\text{C}_{46}\text{H}_2\text{N}_6\text{NiO}_9$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۸۸۹٫۶۳
دما (کلوین)	۲۹۶
طول موج (آنگستروم)	۰٫۷۱۰۷۳
سیستم بلوری	تک‌میل
گروه فضایی	$C2/c$
پارامتر a (آنگستروم)	۳۶٫۷۹۸۱(۱۳)
پارامتر b (آنگستروم)	۷٫۸۳۱۴(۳)
پارامتر c (آنگستروم)	۱۵٫۹۰۷۰(۶)
زاویه β (درجه)	۱۱۴٫۸۰۲(۲)
حجم (آنگستروم مکعب)	۴۱۶۱٫۲(۳)
تعداد واحد فرمولی در سلول واحد	۴
چگالی (میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب)	۱٫۴۲۰
ضریب جذب ^{-۱} (میلی‌متر)	۰٫۵۳۳
F(000)	۱۸۷۲
اندازه بلور (میلی‌متر مکعب)	$۰٫۱۸ \times ۰٫۱۶ \times ۰٫۱۶$
محدوده زاویه θ (درجه)	۲٫۴۴ تا ۲۷٫۵۰
محدوده شاخص‌ها	$-۴۷ \leq h \leq ۴۴, -۹ \leq k \leq ۱۰, -۱۷ \leq l \leq ۲۰$
مقدار R_I تعیین شده	۰٫۰۶۸۲
مقدار WR_2 تعیین شده	۰٫۱۶۲۵
مقدار R_{int} تعیین شده	۰٫۰۶۳۶
F^2 نیکویی برازش	۱٫۰۰۱
تعداد بازتاب‌های مستقل	۴۷۳۳
$\Delta\rho_{\max}$ (الکترون بر آنگستروم مکعب)	۰٫۹۵۴
$\Delta\rho_{\min}$ (الکترون بر آنگستروم مکعب)	-۱٫۵۰۳

چهار اتم اکسیژن جایگاه‌های استوایی و دو اتم نیتروژن جایگاه‌های محوری این هشت وجهی را اشغال می‌کنند. همان گونه که در جدول ۲ آمده است، زاویه‌ی O(3)-Ni(1)-O(2) به تبع آن زاویه معادل آن به لحاظ تقارنی O(3)U-Ni(1)-O(2) برابر با ۱۵۷٫۲۵ درجه هستند که نشان می‌دهد اتم‌های اکسیژن در یک فضای تقریباً مسطح حول اتم نیکل قرار گرفته‌اند. زاویه N(3)-Ni(1)-N(3)U برابر با ۱۷۹٫۹ درجه و دو زاویه‌ی تقریباً قائمه/راست O(3)-Ni(1)-O(2)U، ۹۰٫۸۲ درجه و O(2)-Ni(1)-O(3)U، ۹۲٫۱۴ درجه نشان می‌دهند که دو مولکول پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید نسبت به یکدیگر قائمه/راست هستند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فضای کوئوردیناسیونی نیکل (II) به شکل یک هشت‌وجهی انحراف یافته است. باتوجه به شکل ۱ چهار گروه کربوکسیلاتی حول اتم نیکل (II) وجود دارند. مقایسه طول پیوندهای C-O کوئوردینه شده (C17-O3 و C24-O2) با پیوندهای C-O کوئوردینه نشده

(C17-O4 و C24-O1) به فلز مرکزی (جدول ۲) نشان می‌دهد که طول پیوندهای C-O متصل به اتم فلز مرکزی افزایش یافته است. این در حالی است که طول پیوندهای کوئوردینه نشده کاهش یافته است. زوایای پیچشی جدول ۲ نشان می‌دهند که یکی از گروه‌های COO^- از هر لیگاند پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید نسبت به حلقه‌های پیریدینی در یک صفحه قرار ندارد. در ترکیب جدید ۱ کمپلکس نیکل ساختاری مشابه ساختارهای گزارش شده قبلی $(\text{pipzH}_2)[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۲) [۱۴] را دارا است با این تفاوت که طول پیوندهای NiO(2)، NiO(3) و NiN(3) در ترکیب ۱ به ترتیب برابر $۲٫۱۲۸(۳)$ ، $۲٫۰۹۴(۲)$ و $۱٫۹۵۳(۳)$ آنگستروم (میانگین طول پیوند $۲٫۰۵۳$ آنگستروم) و برابر با طول پیوند قرینه خود در نیمه دیگر کمپلکس آنیونی یاد شده هستند در حالی که میانگین طول پیوند NiO در ترکیب مشابه ۲ بیشتر و دارای میانگین طول پیوند $۲٫۱۳۷\text{\AA}$ است [۱۴].

جدول ۲ پیوندها و زوایای انتخابی (به ترتیب و بر حسب آنگستروم) در ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
Ni(1)-N(3)	۱,۹۲۵(۳)	O(3)-Ni(1)-O(3)U	۹۲,۱۴(۱۷)
Ni(1)-O(2)	۲,۱۲۸(۳)	O(3)-Ni(1)-O(2)	۱۵۷,۲۵(۹)
Ni(1)-O(3)	۲,۰۹۴(۲)	N(3)-Ni(1)-N(3)U	۱۷۹,۹۰(۲)
Ni(1)-O(5)	۲,۰۲۶(۲)	O(2)-Ni(1)-O(2)U	۹۵,۱۰(۱۵)
C(17)-O(3)	۱,۲۶۸(۴)	N(3)-Ni(1)-O(2)	۷۸,۲۸(۱۰)
C(17)-O(4)	۱,۲۵۲(۴)	N(3)-Ni(1)-O(3)	۷۹,۰۱(۱۱)
C(24)-O(1)	۱,۲۳۵(۴)	C(17)-O(3)-Ni(1)	۱۱۳,۹۰(۲)
C(24)-O(2)	۱,۲۸۶(۴)	C(24)-O(2)-Ni(1)	۱۱۳,۸۰(۲)

ابعاد $(۶,۶۶۷ \times ۷,۸۳۱ \times ۷,۸۳۱)$ آنگستروم را تشکیل می‌دهند که در هر حفره یک مولکول آب توسط پیوندهای هیدروژنی ضعیف $\text{O}(1\text{S})-\text{H}(1\text{A})\dots\text{N}(1)\#3$ (طول پیوند $۲,۶۴۰ \text{ \AA}$) در جای خود ثابت می‌شود (شکل ۲).

همچنین در این ترکیب دو برهم‌کنش $\text{C}-\text{H}\dots\pi$ (بین $\text{C}13-\text{H}13\text{A}$ و حلقه $\text{N}3\text{C}18-\text{C}22$ و بین $\text{C}14-\text{H}14\text{B}$ و حلقه $\text{C}5-\text{C}10$ به ترتیب به طول $۳,۱۳۳$ و $۳,۱۰۳$ آنگستروم) و یک برهم‌کنش $\pi\dots\pi$ (بین دو حلقه $\text{N}3\text{C}18-\text{C}22$ پیریدینی لیگاند پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید به طول $۳,۵۱۸ \text{ \AA}$) سبب تثبیت ساختار بلوری (شکل ۳) می‌شوند.

این برهم‌کنش‌های ضعیف در کنار پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ و $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ زمینه پایداری بیشتر شبکه بلوری را فراهم می‌آورند. در نهایت مجموعه این برهم‌کنش‌ها و به‌ویژه پیوندهای هیدروژنی سبب گسترش و تشکیل یک شبکه سه بعدی منظم می‌شود.

در ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ پیوندهای هیدروژنی از نوع $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ و $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ بین مولکول‌های آب و اجزای کاتیونی و آنیونی ترکیب وجود دارند (جدول ۳). با توجه به جدول ۳ قوی‌ترین پیوندهای هیدروژنی $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{C})\dots\text{O}(4)\#3$ مربوط به پیوند بین بخش کاتیونی و آنیونی و ضعیف‌ترین پیوند $\text{O}(1\text{S})-\text{H}(1\text{A})\dots\text{N}(1)\#3$ پیوند هیدروژنی بین بخش کاتیونی $(\text{Htmb})^+$ و مولکول آب است. افزون بر پیوند هیدروژنی $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{C})\dots\text{O}(4)\#3$ چهار پیوند هیدروژنی $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{D})\dots\text{O}(2)\#2$ ، $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\dots\text{O}(1)\#2$ و $\text{N}(2)-\text{H}(2\text{C})\dots\text{O}(4)\#5$ و نیز بین اجزای آنیونی و کاتیونی ترکیب انتقال پروتون ۱ برقرار است. به عبارتی پیوندهای هیدروژنی قوی بین اجزای کاتیونی و آنیونی $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{D})\dots\text{O}(2)\#2$ و $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{C})\dots\text{O}(4)\#3$ به ترتیب با طول پیوند $۲,۰۰۶$ و $۱,۸۸۴ \text{ \AA}$ حفره‌هایی با

جدول ۳ پیوندهای هیدروژنی (بر حسب آنگستروم) در ترکیب $(\text{Htmb})_2[\text{Ni}(\text{pydc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

$D-H\dots A$	$d(D-H)$	$d(H\dots A)$	$d(D\dots A)$	$\angle(DHA)$
$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\dots\text{O}(1)\#2$	۰,۸۵	۲,۲۸	۲,۹۳۷(۴)	۱۳۳,۸
$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{D})\dots\text{O}(2)\#2$	۰,۸۵	۲,۰۱	۲,۸۴۶(۴)	۱۶۹,۳
$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{C})\dots\text{O}(4)\#3$	۰,۸۵	۱,۸۸	۲,۶۹۶(۴)	۱۵۹,۵
$\text{N}(2)-\text{H}(2\text{B})\dots\text{O}(1)\#4$	۰,۸۵	۲,۵۰	۳,۳۴۸(۴)	۱۷۳,۸
$\text{N}(2)-\text{H}(2\text{C})\dots\text{O}(4)\#5$	۰,۸۵	۲,۳۵	۳,۰۴۲(۴)	۱۳۸,۸

تبدیل‌های تقارنی به کار رفته برای خلق اتم‌های هم‌ارز

#1 $-x, y, -z+1/2$ #2 $x, -y, z-1/2$ #3 $-x, -y+1, -z$
 #4 $-x-1/2, y-1/2, -z-1/2$ #5 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

- [10] Soleimannejad J., Aghabozorg H., Mohammadzadeh Y., Nasibipour M., Sheshmani S., Shokrollahi A., Karami E., Shamsipur M., "Different complexation behavior of Fe(III), Co(II) and Ni(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine adduct: syntheses, crystal structures and solution studies", Journal of the Iranian Chemical Society, 8 (2011) 247-264.
- [11] Soleimannejad J., Aghabozorg H., Nasibipour M., Najafi S., Manteghi F., Shokrollahi A., Karami E., Shamsipur M., "Synthesis, characterization, solution study and crystal structure of complexes of Cr(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with chelidamic acid and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline", Journal of the Iranian Chemical Society, 9 (2012) 415-430.
- [12] Bruker SMART, SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, (1998).
- [13] Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor J. van de Streek R., Wood P. A., "Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures", Journal of Applied Crystallography, 41 (2008) 466-470.
- [14] Aghabozorg H., Gharamaleki J. A., Ghasemikhah P., Ghadermazi M., Soleimannejad J., "Piperazinediium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato) nickelate(II) tetrahydrate", Acta Crystallographica Section E, (2007) 1710-1711.
- carboxylate*", Acta Crystallographica Section E, 67, (2011) o3325.
- [6] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Alfi N., Aghabozorg H., Attar Gharamaleki J., Beyramabadi S.A., Khavasi H.R., Salimi A.R., Shokrollahi A., Aghaei R., Karami E., "Syntheses, crystal, molecular structures, and solution studies of Cu(II), Co(II), and Zn(II) coordination compounds containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid: Comparative computational studies of Cu(II) and Zn(II) complexes", Structural Chemistry, 22, (2011) 1365-1377.
- [7] Aghabozorg H., Agah A.A., Notash B., Mirzaei M., "Propane-1,2-diaminium bis-(pyridine-2,6-dicarboxyl-ato- $\kappa^3 O^2, N, O^6$)cuprate(II) tetrahydrate", Acta Crystallographica Section E, 67 (2011) m992-m993.
- [8] Ghosh S. K., Ribas J., Bharadwaj P. K., "Characterization of 3-D metal-organic frameworks formed through hydrogen bonding interactions of 2-D networks with rectangular voids by Co(II) and Ni(II)-pyridine-2,6-dicarboxylate and 4,4'-bipyridine or 1,2-di(pyridyl)ethylene", Crystal Growth and Design, 5 (2005) 623-629.
- [9] Sharif M. A., Aghajani Z., Aghabozorg H., "Crystal structure of a Ni(II) complex obtained from a proton-transfer compound containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine", Analytical Sciences X-ray Structure, 23 (2007) 147-148.