

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی جدید از کادمیم (II) بر پایه‌ی لیگاندهای پیریدین هیدرازید

بهروز نوتاش*

گروه شیمی معدنی و کاتالیست، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران، ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳

(دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۲۵، نسخه نهایی: ۹۷/۲/۱۸)

چکیده: دو ترکیب پلیمری جدید از کادمیم استات با استفاده از دو ایزومر از لیگاندهای پیریدین هیدرازید تهیه و ساختار آن‌ها به روش پراش پرتو ایکس تک بلور شناسایی شد. بررسی‌های ساختاری نشان داد که هر دو ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل و گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور شده‌اند. پلیمر کوئوردیناسیونی $[Cd(OAc)_2(L1H)]_n$ که در آن $L1H$ ، پارا پیریدین هیدرازید است، دارای صفحه‌های دوبعدی و شبکه‌های مستطیلی و پلیمر $[Cd_2(OAc)_3(L2H)L2(EtOH)]_n$ که در آن $L2H$ ، متاپیریدین هیدرازید است، دارای صفحه‌های دوبعدی و طرح جناقی هستند.

واژه‌های کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیونی؛ ساختار بلوری؛ تک میل؛ پیوند هیدروژنی؛ کادمیم.

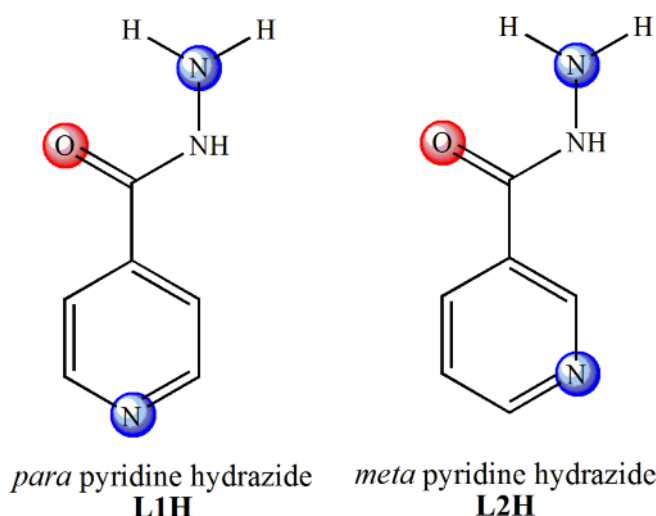
مقدمه

در شیمی معدنی نوین، طراحی پلیمرهای کوئوردیناسیونی به دلیل کاربردهای گسترده آن‌ها به عنوان مواد مؤثر در زمینه‌هایی همچون ذخیره گاز، کاتالیزورها، نانوفناوری و نیز بررسی توپولوژی ساختاری آن‌ها، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱]. پلیمرهای کوئوردیناسیونی به واسطه پیوندهای کوئوردیناسیونی که عامل اتصال دهنده گروه‌ها هستند، تشکیل می‌شوند. انباشتگی پلیمرها از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی منجر به ایجاد بلورهای مولکولی می‌شود که بسیار ضعیف‌تر از برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی یا به عبارت بهتر پیوندهای کووالانسی هستند [۲]. به هر حال، با کنترل این برهم‌کنش‌های ضعیف در انباشتگی بلوری ترکیبات کوئوردیناسیونی، می‌توان ساختارهای مورد نظر را طراحی کرد [۳]. افزون بر این، عوامل دیگری مانند هندسه کوئوردیناسیونی اتم مرکزی [۴-۶]، ساختار لیگاند [۷-۹] و شرایط انجام واکنش از جمله نسبت مولی فلز به لیگاند آلی نیز در انباشتگی ساختار نهایی مؤثر خواهند بود [۱۰]. تحقیقات

نشان می‌دهد که از میان برهم‌کنش‌های بین مولکولی، پیوندهای هیدروژنی نقش کلیدی را در تشکیل بلورهای مولکولی دارند و به دلیل قدرت نسبی بالا و جهت‌دار بودن، تحت عنوان برهم‌کنش "شاه کلید" از آن نام برده می‌شود [۱۱-۱۷].

به منظور بررسی نقش برهم‌کنش‌های ضعیف بین مولکولی به ویژه پیوندهای هیدروژنی در انباشتگی بلوری ترکیب‌های کوئوردیناسیونی، دو ایزومر از مشتق‌های هیدرازیدهای پیریدینی به عنوان لیگاند انتخاب شدند. در بررسی‌های پیشین، هیدرازیدهای آروماتیک فعالیت‌های زیستی گسترده‌ای را از خود نشان داده‌اند [۱۸-۲۱]. دو ایزومر متا و پاراپیریدین هیدرازید (شکل ۱) پیش‌تر تعیین ساختار شده‌اند [۲۲-۲۵]. بر اساس جستجوی انجام شده در پایگاه اطلاعات ساختاری کمبریج (CSD) [۲۶] تا به امروز تنها تعداد کمی گزارش از ساختارهای پلیمری با این لیگاندها ارائه شده است [۲۷-۳۵]. در این راستا، با هدف بررسی ساختار و نقش برهم‌کنش‌های بین مولکولی در انباشتگی، از واکنش نمک $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۲۹۹۰۲۷۶۳، نمابر: ۰۲۱۲۲۴۳۱۶۶۳، پست الکترونیکی: b_notash@sbu.ac.ir



شکل ۱ ایزومرهای متا و پاراپیریدین هیدرازید، به ترتیب L1H و L2H. مکان‌های کوئوردیناسیونی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن با گوی‌های رنگی نشان داده شده‌اند.

تهیه ترکیب‌های پلیمری $[Cd(OAc)_2(L1H)]_n$ (ترکیب ۱) و $[Cd_2(OAc)_3(L2H)L2(EtOH)]_n$ (ترکیب ۲)

ترکیب ۱ از واکنش ۰/۱۹۴ گرم (معادل با ۰/۷۲ میلی‌مول) کادمیم استات دو آب و ۰/۱ گرم (معادل با ۰/۷۲ میلی‌مول) پاراپیریدین هیدرازید، L1H، به عنوان لیگاند با نسبت مولی ۱:۱ از نمک فلزی و لیگاند به روش شیب گرمایی (همرفت) و با استفاده از لوله دارای شاخه جانبی در حمام روغن با دمایی در گستره ۵۰-۶۰°C در حلال متانول تهیه شد. بلورهای مناسب مکعبی شکل و بی‌رنگ جهت انجام پراش پرتو ایکس پس از حدود یک هفته در شاخه جانبی لوله مورد نظر تشکیل شدند. همچنین در روشی مشابه، بلورهای این ترکیب تنها با تغییر نسبت مولی نمک فلزی و لیگاند به ۲:۱ (۰/۷۲ میلی‌مول نمک فلزی و ۱/۴۴ میلی‌مول لیگاند) نیز تهیه شدند. دمای ذوب تعیین شده برای این ترکیب ۲۱۹-۲۱۷°C و بازده برای تهیه آن ۶۲ درصد به‌دست آمد.

ترکیب پلیمری ۲ نیز به روشی مشابه با ترکیب ۱، از واکنش ۰/۱۹۴ گرم کادمیم استات دو آب (۰/۷۲ میلی‌مول) و ۰/۲ گرم (۱/۴۴ میلی‌مول) متاپیریدین هیدرازید، L2H، به عنوان لیگاند با نسبت مولی ۲:۱ از نمک فلزی و لیگاند با استفاده از روش شیب گرمایی (همرفت) در حمام روغن با گستره دمایی ۵۰-۶۰°C در حلال اتانول تهیه شد. بلورهای مناسب منشوری شکل و بی‌رنگ این ترکیب پس از حدود یک هفته در شاخه جانبی مورد نظر شکل گرفتند که جهت انجام

با لیگاند‌های پاراپیریدین هیدرازید (L1H) و متاپیریدین هیدرازید (L2H) دو ترکیب پلیمری $[Cd(OAc)_2(L1H)]_n$ و $[Cd_2(OAc)_3(L2H)L2(EtOH)]_n$ ، به ترتیب در حلال‌های متانول و اتانول تهیه شدند.

روش‌های تجربی

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک و آلد ریچ تهیه شدند و بدون هیچ‌گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های فروسرخ ($4000-250\text{ cm}^{-1}$) نمونه‌ها با استفاده از قرص KBr به وسیله‌ی دستگاه فروسرخ شیمادزو ۴۷۰ مجهز به کامپیوتری از نوع شیمادزو مدل GDU-10C ثبت شدند. همچنین داده‌های تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O به دست آمدند. دمای ذوب ترکیب‌ها نیز به وسیله‌ی دستگاه ساخت شرکت الکتروترمال LA ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شدند. ساختار بلوری ترکیب‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس STOE مدل IPDS-II بر پایه‌ی پراش‌سنجی از نوع Imag plate که مجهز به یک تک-فام ساز گرافیتی جهت تک فام کردن تابش $Mo-K_{\alpha}$ بود، انجام گرفت. جمع آوری اطلاعات در گستره‌ی زاویه‌ای مورد نیاز بر پایه‌ی رویش ω و با استفاده از بسته‌ی نرم افزاری X-Area [۳۶] انجام گرفت. تصحیح جذب به صورت عددی و با استفاده از نرم افزارهای X-RED32 [۳۷] و X-SHAPE [۳۸] صورت پذیرفت.

بررسی ساختارهای بلوری و برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی در ترکیب‌های ۱ و ۲

واحد بی‌تقارن ترکیب $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L1H})]_n$ شامل یک یون کادمیم و دو یون استات و یک مولکول از لیگاند L1H است. چنان‌که در شکل ۲ الف نیز دیده می‌شود، هندسه کوئوردیناسیونی اطراف فلز مرکزی به صورت هشت وجهی واپیچیده بوده که در آن فلز توسط سه اتم اکسیژن از گروه‌های استات، یک اتم نیتروژن و یک اتم اکسیژن از لیگاند L1H چند دندانه‌ای و یک نیتروژن پیریدینی از همان لیگاند، احاطه شده است. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در جدول ۳ آورده شده‌اند. در واحد بی‌تقارن ترکیب $[\text{Cd}_2(\text{OAc})_3(\text{L2H})\text{L2}(\text{EtOH})]_n$ ، دو یون کادمیم، سه یون استات، یک مولکول لیگاند L2H، یک مولکول پروتون زدایی شده از لیگاند L2H به همراه یک مولکول حلال اتانول کوئوردینه شده وجود دارند. در این ترکیب، دو نوع یون کادمیم متفاوت با اعداد کوئوردیناسیونی شش و هفت حضور دارند که با Cd1 با عدد کوئوردیناسیونی شش، تنها با لیگاند پروتون زدایی شده و Cd2 با عدد کوئوردیناسیونی هفت، تنها با لیگاند خنثی در ارتباط است. از طرف دیگر، دو گروه استات نیز به صورت پل و کی-لیت-پل این دو اتم کادمیم را به هم متصل نموده‌اند. هندسه کوئوردیناسیونی اطراف یون کادمیم با عدد کوئوردیناسیونی شش (Cd1)، هشت وجهی واپیچیده است. همچنین یون کادمیم با عدد کوئوردیناسیون هفت (Cd2)، افزون بر گروه‌های نام برده، یک مولکول حلال اتانول را نیز به صورت کوئوردینه هم‌تافته شده پذیرفته و هندسه اطراف آن به صورت دوهرمی پنج ضلعی واپیچیده است. چنان‌که در شکل ۲ ب دیده می‌شود اتم‌های کربن مولکول اتانول کوئوردینه به کادمیم حتی در دمای پایین مربوط به جمع آوری داده‌ها نیز دارای ارتعاش به نسبت بالایی هستند که تا حدی سبب افزایش اندازه‌ی بیضی‌گون‌های گرمایی مربوط به این اتم‌ها شده‌اند.

پراش پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفتند. دمای ذوب تعیین شده برای این ترکیب $189-192^\circ\text{C}$ و بازده تهیه آن ۶۵ درصد برآورد شد.

داده‌های تجزیه عنصری بر اساس فرمول تجربی $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CdN}_3\text{O}_5$ و $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_9$ به ترتیب برای ترکیب‌های ۱ و ۲ در جدول ۱ آورده شده است. این داده‌ها ساختار هر دو پلیمر را تایید می‌کنند. طیف فروسرخ هر دو ترکیب نوارهای جذبی کششی گروه‌های C-H آلیفاتیک را در 2917 و 2862 cm^{-1} به ترتیب برای ترکیب‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد. همچنین نوارهای جذبی مربوط به گروه کربونیل، N-H آمید و NH_2 آمین، به ترتیب در 3318 ، 1550 و 3428 cm^{-1} برای ترکیب ۱ و 3315 ، 1573 و 3425 cm^{-1} برای ترکیب ۲ دیده شد. نوارهای جذبی مشاهده شده حضور لیگاندهای پیریدین هیدرازید در هر دو ترکیب پلیمری سنتز شده را تأیید می‌کند. با توجه به وجود مولکول اتانول در ساختار بلوری ترکیب ۲، نوارهای جذبی مربوط به آن در 1093 ، 1055 و 1330 cm^{-1} دیده شدند.

بحث و بررسی

بررسی داده‌های بلورنگاری و طیفی

ترکیب‌های پلیمری $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L1H})]_n$ و $[\text{Cd}_2(\text{OAc})_3(\text{L2H})\text{L2}(\text{EtOH})]_n$ در گروه فضایی $P2_1/c$ از سیستم بلوری تک‌میل ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) متبلور شده‌اند که در یاخته یک‌ه آن ۴ واحد ساختاری از ترکیب‌ها وجود دارد ($Z=4$). تصویری از بیضی‌گون‌های گرمایی این ترکیب‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌های به‌دست آمده از بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس بر روی این ترکیب‌ها در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری ترکیب‌های ۱ و ۲.

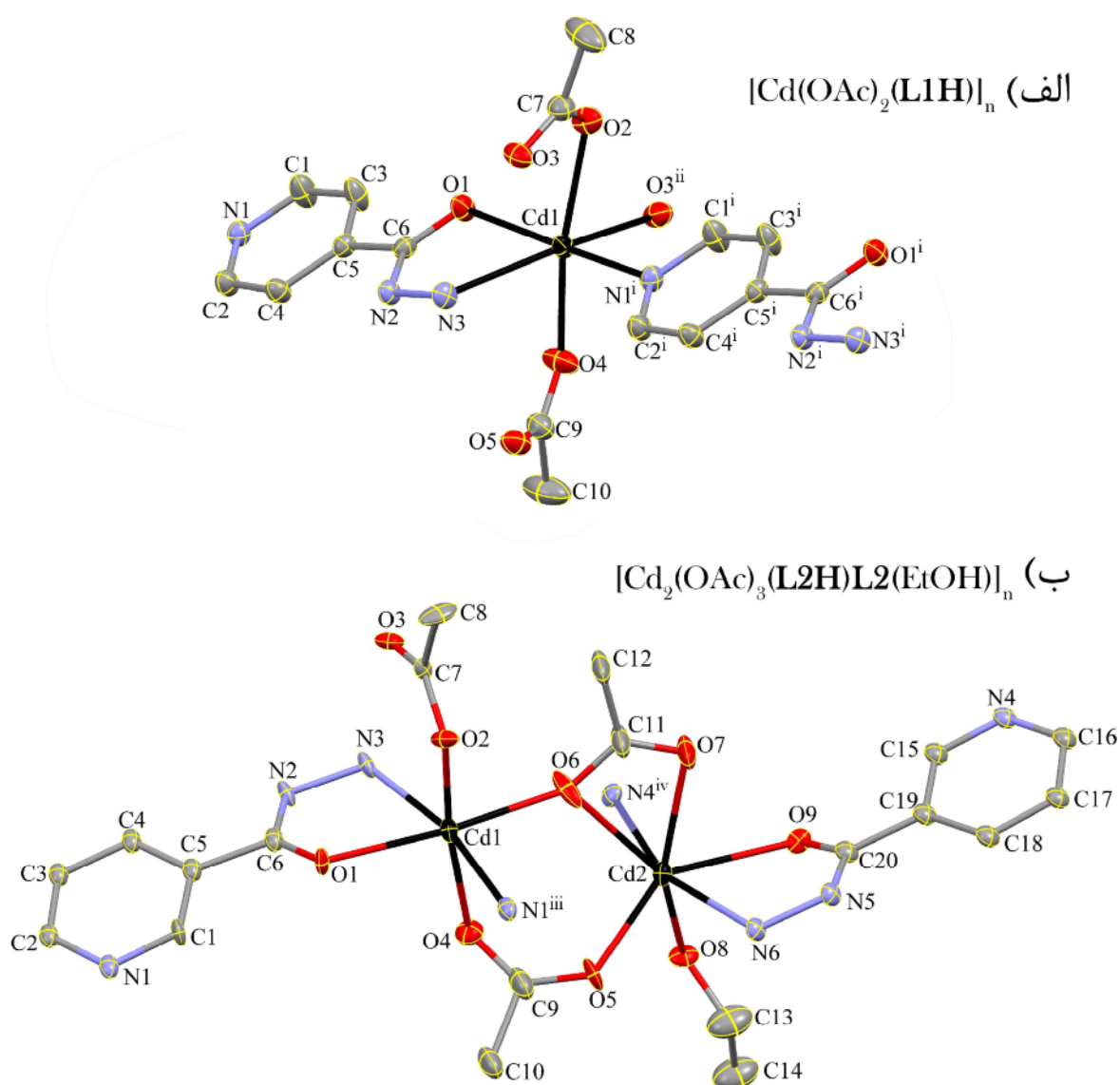
[Cd ₂ (OAc) ₃ (L2H)L2(EtOH)] _n (2)			[Cd(OAc) ₂ (L1H)] _n (1)			ترکیب سنتز شده
C	H	N	C	H	N	عنصر مورد نظر
۳۳/۳۰	۳/۹۱	۱۱/۶۵	۳۲/۶۷	۳/۵۶	۱۱/۴۳	درصد وزنی (محاسبه شده)
۳۳/۳۷	۳/۹۲	۱۱/۶۸	۳۲/۷۳	۳/۵۷	۱۱/۴۶	درصد وزنی (تجربی)

جدول ۲ داده‌های بلورشناسی ترکیب‌های ۱ و ۲

نام ترکیب	[Cd(OAc) ₂ (L1H)] _n (1)	[Cd ₂ (OAc) ₃ (L2H)L2(EtOH)] _n (2)
فرمول مولکولی	C ₁₀ H ₁₃ CdN ₃ O ₅	C ₂₀ H ₂₈ Cd ₂ N ₆ O ₉
جرم مولکولی (g.mol ⁻¹)	۳۶۷٫۶۴	۷۲۱٫۲۸
رنگ بلور، شکل	بی‌رنگ، مکعبی	بی‌رنگ، منشوری
اندازه بلور (mm ³)	۰٫۴۵ × ۰٫۴۵ × ۰٫۵	۰٫۱۰ × ۰٫۱۰ × ۰٫۵
طول موج λ (Å)	۰٫۷۱۰۷۳	۰٫۷۱۰۷۳
دما (K)	۱۲۰ (۲)	۱۲۰ (۲)
سیستم بلوری	تک‌میل	تک‌میل
گروه فضایی	P2 ₁ c	P2 ₁ c
a (Å)	۹٫۴۷۱۶ (۱۹)	۱۰٫۳۳۸ (۲)
b (Å)	۱۶٫۳۳۳ (۳)	۱۳٫۷۹۱ (۳)
c (Å)	۸٫۵۴۳۵ (۱۷)	۱۹٫۰۷۱ (۴)
β (°)	۹۶٫۹۷ (۳)	۹۲٫۳۹ (۳)
حجم یاخته یک (Å ³)	۱۳۱۱٫۹ (۵)	۲۷۱۶٫۶ (۹)
تعداد مولکول در یاخته یک	۴	۴
چگالی (mg.m ⁻³)	۱٫۸۶۱	۱٫۷۶۴
مقادیر <i>l k h</i>	-۱۰ ≤ <i>l</i> ≤ ۱۱ - ۱۲ ≤ <i>h</i> ≤ ۱۲ ، -۲۲ ≤ <i>k</i> ≤ ۲۰	-۲۲ ≤ <i>l</i> ≤ ۲۲ - ۱۲ ≤ <i>h</i> ≤ ۱۱ ، -۱۵ ≤ <i>k</i> ≤ ۱۶
<i>R_I</i>	۰٫۰۳۰۸	۰٫۰۶۹۵
<i>wR₂</i>	۰٫۰۶۹۰	۰٫۱۳۰۱
<i>R_{int}</i>	۰٫۰۳۶۲	۰٫۱۳۷۳
μ (mm ⁻¹)	۱٫۶۸۴	۱٫۶۲۲
تعداد پارامترها	۱۸۴	۲۵۴
تعداد بازتاب‌های مستقل	۳۵۱۱	۴۷۶۵
گستره زاویه‌ای (θ°)	۲٫۴۹ تا ۲۹٫۱۳	۲٫۵ تا ۲۵
Δρ _{min}	-۰٫۶۹۰	-۱٫۶۴۵
Δρ _{max}	۰٫۸۴۴	۱٫۴۴۶
CCDC No.	۱۵۷۷۵۹۲	۱۵۷۷۵۹۱

جدول ۳ طول‌های پیوند (Å) و زوایای انتخابی (°) در ترکیب‌های ۱ و ۲.

[Cd(OAc) ₂ (L1H)] _n (1)			
Cd(1)-N(1) ⁱ	۲٫۳۲۲ (۲)	N(3)-Cd(1)-O(1)	۷۰٫۲۴ (۸)
Cd(1)-O(1)	۲٫۳۵۷۵ (۱۹)	O(4)-Cd(1)-O(2)	۱۶۰٫۶۳ (۸)
Cd(1)-O(2)	۲٫۲۹۴ (۲)	N(1) ^j -Cd(1)-O(1)	۱۷۲٫۸۰ (۸)
Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	۲٫۲۹۷ (۲)	O(4)-Cd(1)-O(2)	۱۶۰٫۶۳ (۸)
Cd(1)-O(4)	۲٫۲۸۷ (۲)	O(4)-Cd(1)-N(3)	۸۰٫۴۷ (۹)
Symmetry codes: (i): x-1, y, z, (ii): x, -y+3/2, z-1/2			
[Cd ₂ (OAc) ₃ (L2H)L2(EtOH)] _n (2)			
Cd(1)-N(1) ⁱ	۲٫۳۰۲ (۱۰)	N(3)-Cd(1)-O(1)	۷۲٫۳ (۳)
Cd(1)-O(1)	۲٫۳۳۰ (۷)	O(4)-Cd(1)-O(2)	۱۶۹٫۸ (۳)
Cd(1)-O(2)	۲٫۳۵۵ (۷)	N(1) ^j -Cd(1)-O(1)	۹۵٫۱ (۳)
Cd(1)-O(4)	۲٫۳۵۶ (۷)	O(7)-Cd(2)-O(8)	۱۴۷٫۹ (۳)
Cd(2)-N(4) ⁱⁱ	۲٫۳۲۰ (۱۰)	O(8)-Cd(2)-O(6)	۱۴۷٫۲ (۳)
Cd(2)-N(6)	۲٫۳۳۵ (۹)	N(3)-Cd(1)-O(6)	۱۰۱٫۷ (۴)
Cd(2)-O(6)	۲٫۵۴۴ (۸)	N(3)-Cd(1)-N(1) ⁱ	۱۶۷٫۲ (۳)
Cd(2)-O(7)	۲٫۳۸۷ (۸)	O(6)-Cd(1)-N(1) ⁱ	۹۱٫۰ (۳)
Symmetry codes: (i): -x+2, y-1/2, -z+3/2, (ii): -x+1, y+1/2, -z+3/2			

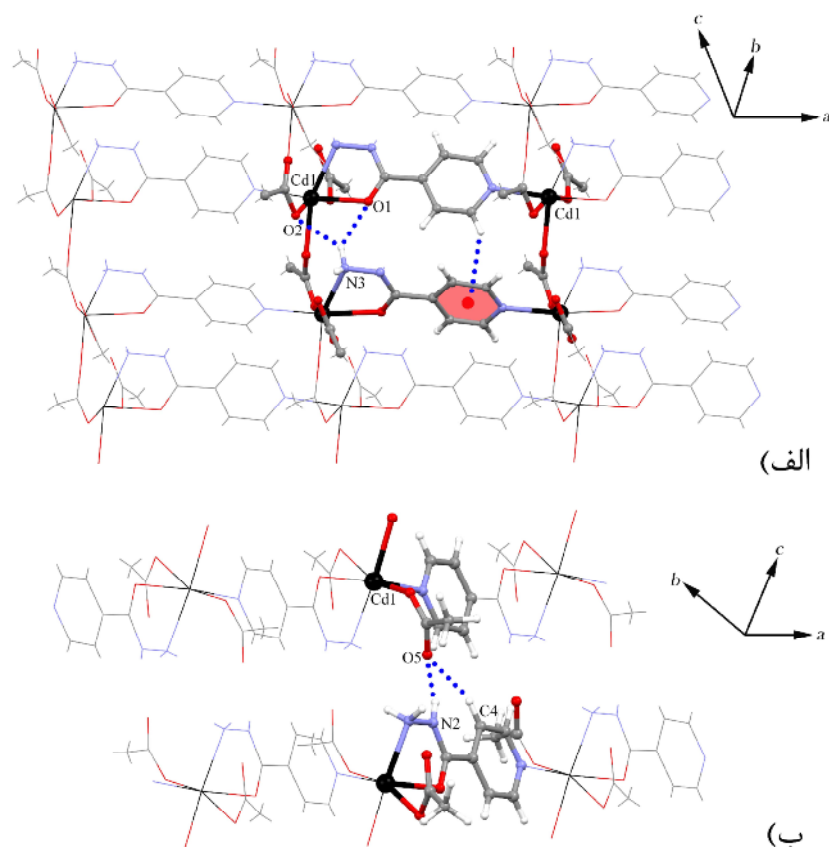


شکل ۲ تصویری از بیضوی گون‌های گرمایی ترکیب‌های الف) $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L1H})]_n$ و ب) $[\text{Cd}_2(\text{OAc})_3(\text{L2H})\text{L2}(\text{EtOH})]_n$. بیضی‌گون‌های گرمایی با احتمال ۵۰ درصد رسم شده‌اند. به منظور وضوح بیشتر، اتم‌های هیدروژن حذف شده‌اند.

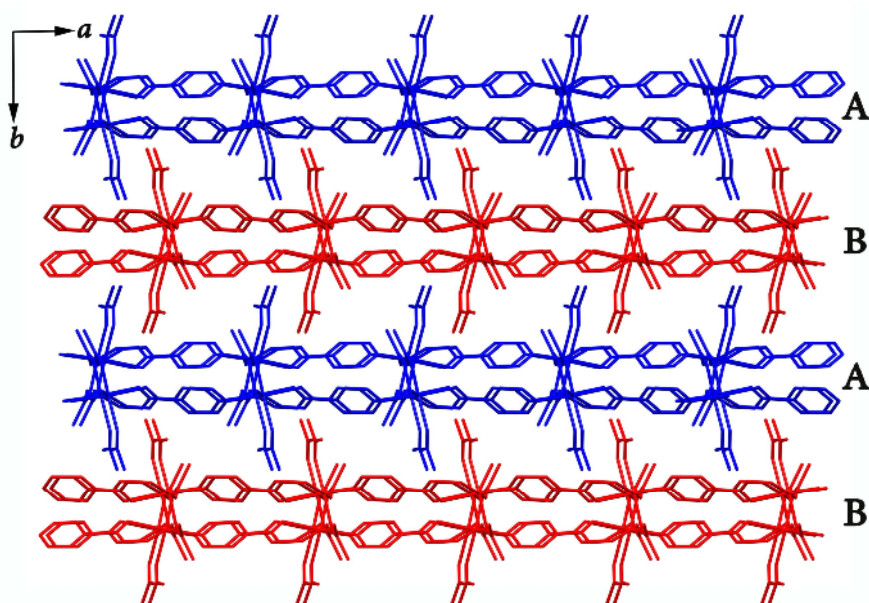
Symmetry codes: (i): $x-1, y, z$, (ii): $x, -y+3/2, z-1/2$, (iii): $-x+2, y-1/2, -z+3/2$, (iv): $-x+1, y+1/2, -z+3/2$

در شکل ۴ نمایی دیگر از صفحات دوبعدی گسترش یافته در راستای محور a که به واسطه پیوندهای هیدروژنی اشاره شده به صورت لایه‌های ABAB به هم متصل شده‌اند، نشان داده شده است. افزون بر این پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش $\text{C-H} \cdots \pi$ بین هیدروژن‌های حلقه آروماتیک از یک زنجیر و مرکز حلقه پیریدین از زنجیر مجاور نیز عاملی دیگر در انباشتگی بلوری در ترکیب ۱ به شمار می‌رود. پارامترهای هندسی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی ترکیب ۱ در جدول ۴ آورده شده است.

چنان که در شکل ۳ نشان داده شده است، در ساختار گسترش یافته ترکیب ۱، یک مجموعه زنجیرهای یک‌بعدی از پل شدن لیگاند L1H بین دو مرکز فلزی Cd1 ایجاد شده‌اند. از طرف دیگر، اتصال این زنجیرها به یکدیگر به واسطه‌ی کوئوردینه شدن اکسیژن‌های گروه استات به صورت پل بین مراکز فلزی، منجر به تشکیل یک پلیمر دوبعدی با شبکه‌ی مستطیلی شده است. برهم‌کنش‌های ضعیف هیدروژنی بین اتم هیدروژن گروه NH آمید و NH_2 انتهایی با اتم‌های اکسیژن گروه استات با سینتون‌های $R^1_2(7)$ و $R^2_1(4)$ ، از عوامل کنترل کننده و هدایت کننده‌ی انباشتگی بلوری در ترکیب ۱ هستند.



شکل ۳ الف) شبکه مستطیلی دوبعدی ایجاد شده از پل شدن لیگاند L1H و یون‌های استات بین مراکز فلزی کادمیم در ترکیب $[Cd(OAc)_2(L1H)]_n$. برهم کنش $C-H \cdots \pi$ و پیوندهای هیدروژنی با سینتون $R^2_1(4)$ به صورت خط چین‌های آبی رنگ نشان داده شده‌اند. ب) پیوندهای هیدروژنی بین صفحه‌های پلیمری گسترده شده در راستای محور a با سینتون $R^1_2(7)$ با خط چین‌های آبی رنگ مشخص شده‌اند.



شکل ۴ نمای دیگری از صفحه‌های پلیمری گسترده شده در ترکیب $[Cd(OAc)_2(L1H)]_n$ ، در راستای محور a که به واسطه پیوندهای هیدروژنی بین صفحه‌ها به صورت لایه‌های ABAB به هم متصل شده‌اند. به منظور وضوح بیشتر شکل، پیوندهای هیدروژنی گروه‌های استات و هیدروژن‌های آمید نشان داده نشده‌اند.

جدول ۴ پارامترهای هندسی پیوندهای هیدروژنی برحسب (Å و °) در ترکیب‌های ۱ و ۲.

<(DHA)	<i>d</i> (D...A)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D-H)	D-H...A	ترکیب سنتز شده
۱۶۶(۵)	۲,۷۱۰(۳)	۱,۹۳(۵)	۰,۸۰(۶)	N2-H2A...O5 ⁱ	[Cd(OAc) ₂ (L1H)] _n (1)
۱۳۱(۴)	۲,۹۰۸(۳)	۲,۲۴(۵)	۰,۹۰(۶)	N3-H3B...O2 ⁱⁱ	
۱۴۴(۴)	۳,۳۴۹(۳)	۲,۵۸(۶)	۰,۹۰(۶)	N3-H3B...O1 ⁱⁱ	
۱۴۶,۹۹	۳,۸۸۴	۳,۰۵۲	۰,۹۵۰	C1-H1...π	
۱۶۲(۱۰)	۲,۷۲۸(۱۳)	۱,۸۱(۱۳)	۰,۹۵(۱۳)	O8-H8...N2 ⁱⁱⁱ	[Cd ₂ (OAc) ₃ (L2H)L2(EtOH)] _n (2)
۱۶۴(۱۱)	۳,۰۸۲(۱۲)	۲,۲۳(۴)	۰,۸۸(۲)	N3-H3B...O9 ^{iv}	
۱۴۴,۰	۳,۳۷۵(۱۵)	۲,۵۶	۰,۹۵	C4-H4...O8 ^{iv}	
۱۱۸,۰	۳,۰۷۵(۱۴)	۲,۵۱	۰,۹۵	C2-H2...O7 ^v	
۱۱۴,۶	۳,۱۰۴(۱۳)	۲,۵۹	۰,۹۵	C3-H3...O7 ^v	
Symmetry codes: (i): -x+2,-y+2,-z+1, (ii): x,-y+3/2,z+1/2, (iii): -x+1,y-1/2,-z+3/2, (iv): -x+1,y+1/2,-z+3/2, (v): x,y+1,z					

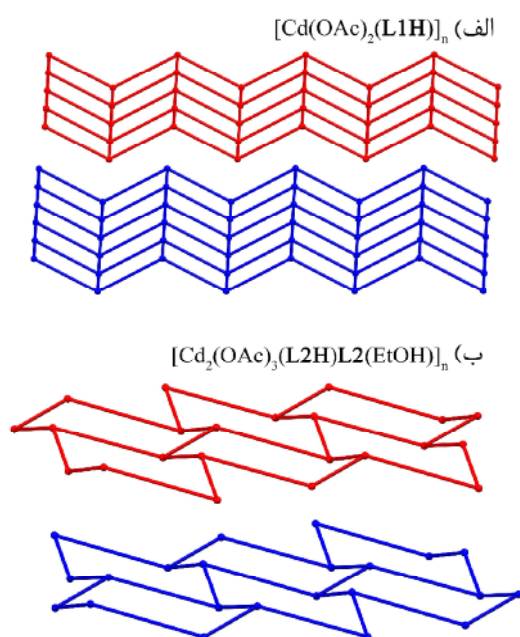
فلزی است که هر یک به واسطه سه عامل اتصال دهنده (دو لیگاند و یک گروه استات) واحدهای شش ضلعی را تشکیل می‌دهند. نمایشی از این واحدهای شش ضلعی در شکل ۵ ب آورده شده است.

به منظور بررسی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی موثر در انباشتگی بلوری ترکیب‌های پلیمری تهیه شده، تجزیه و تحلیل سطح هرشفلد و نمودارهای اثر انگشت به وسیله نرم افزار کریستال اکسپلورر [۴۱] برای دو نمونه ۱ و ۲ انجام شد با محاسبه سطوح هرشفلد، تصویری از فاصله تقریبی اتم‌های مجاور یکدیگر و برهم‌کنش‌های بین مولکولی آن‌ها ایجاد می‌کند که به کمک شکل‌های مولکولی سه‌بعدی نشان داده می‌شود. همچنین نمودارهای اثر انگشتی که پس از انجام این محاسبه‌ها به دست می‌آیند نشان دهنده نوع و درصد هر یک از برهم‌کنش‌ها در ترکیب هستند. نمودارهای اثر انگشت دوبعدی برای هر دو ترکیب ۱ و ۲ در گستره استاندارد ۰/۴-۲/۸ رسم شدند. تجزیه و تحلیل سطح هرشفلد برای این ترکیب‌ها حضور پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های ترکیبات حلقوی باهم و درصد مشارکت این برهم‌کنش‌ها در انباشتگی بلوری را مشخص نمود. چنان که در شکل ۷ نشان داده شده است، در هر دو ترکیب ۱ و ۲ برهم‌کنش‌های هیدروژنی O...H از عوامل اصلی در هدایت و کنترل انباشتگی هستند. این برهم‌کنش‌ها در نمودارهای اثر انگشت هر دو ترکیب نیز به صورت میخی شکل نمایش داده شده‌اند.

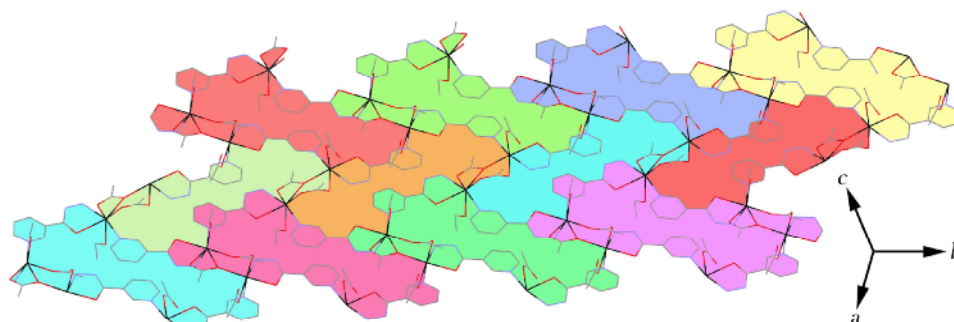
بررسی توپولوژی ساختاری ترکیب ۱ با استفاده از نرم افزار توپوس [۳۹] نشان داد که این ترکیب با توپولوژی (۴,۴) دارای مراکز فلزی است که هر یک به واسطه چهار عامل اتصال دهنده (دو لیگاند و دو گروه استات) واحدهای چهار ضلعی را تشکیل می‌دهند. نمایشی از این واحدهای مستطیلی در شکل ۵ الف آورده شده است.

در انباشتگی بلوری ترکیب پلیمری ۲ مشابه با ترکیب ۱، زنجیرهای پلیمری حاصل از پل شدن لیگاند L2H بین مراکز فلزی، به واسطه پل شدن گروه‌های استات بین زنجیرها، به یکدیگر متصل می‌شوند. حضور شش مرکز فلزی در حفره‌های تشکیل شده و گره‌های سه اتصالی یون‌های کادمیم منجر به تشکیل شبکه دوبعدی با طرح جناقی می‌شود (شکل ۶ الف). در این ترکیب، افزون بر پیوندهای هیدروژنی بین هیدروژن‌های حلقه پیریدین و اتم‌های اکسیژن گروه استات پل شده با سینتون D(3)، برهم‌کنش π...π سر به دم بین حلقه‌های پیریدین زنجیرهای مجاور، از عوامل اصلی تشکیل انباشتگی بلوری هستند. فاصله بین مراکز حلقه‌های آروماتیک برابر با ۳,۶۴۱ Å و زاویه صفحه‌های گذرنده از حلقه‌های پیریدینی ۴/۸۴° است که هر دو مقدار در گستره‌ی استاندارد برای برهم‌کنش‌های π...π قرار دارند [۴۰]. پارامترهای مربوط به پیوندهای هیدروژنی ترکیب ۲ در جدول ۴ آورده شده‌اند.

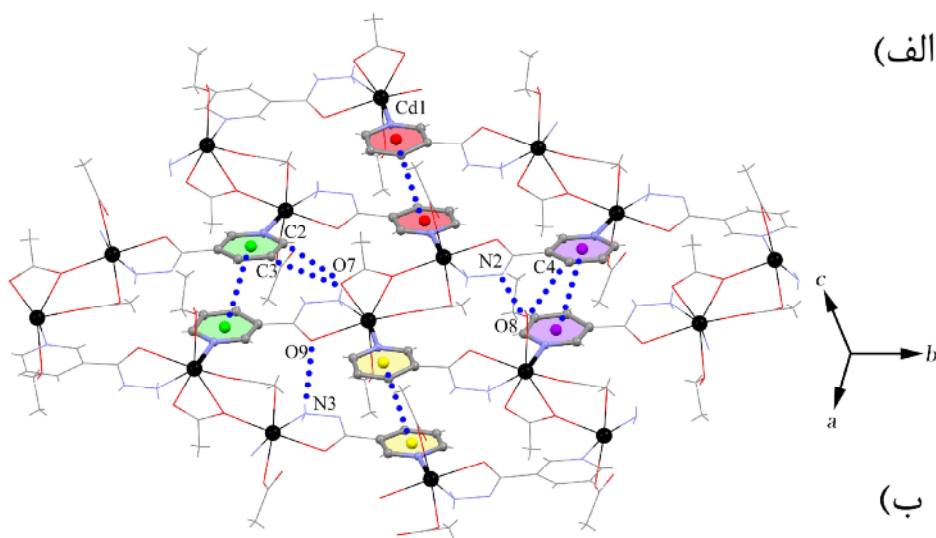
بررسی توپولوژی ساختاری ترکیب ۲ با استفاده از نرم افزار توپوس نشان داد که این ترکیب با توپولوژی (۶,۳) دارای مراکز



شکل ۵ نمایشی از الف) توپولوژی (۴،۴) ترکیب پلیمری (۱)، $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L1H})]_n$ و ب) توپولوژی (۶،۳) ترکیب پلیمری (۲)، $[\text{Cd}_2(\text{OAc})_3(\text{L2H})\text{L2}(\text{EtOH})]_n$ که با استفاده از نرم افزار توپوس رسم شده‌اند.

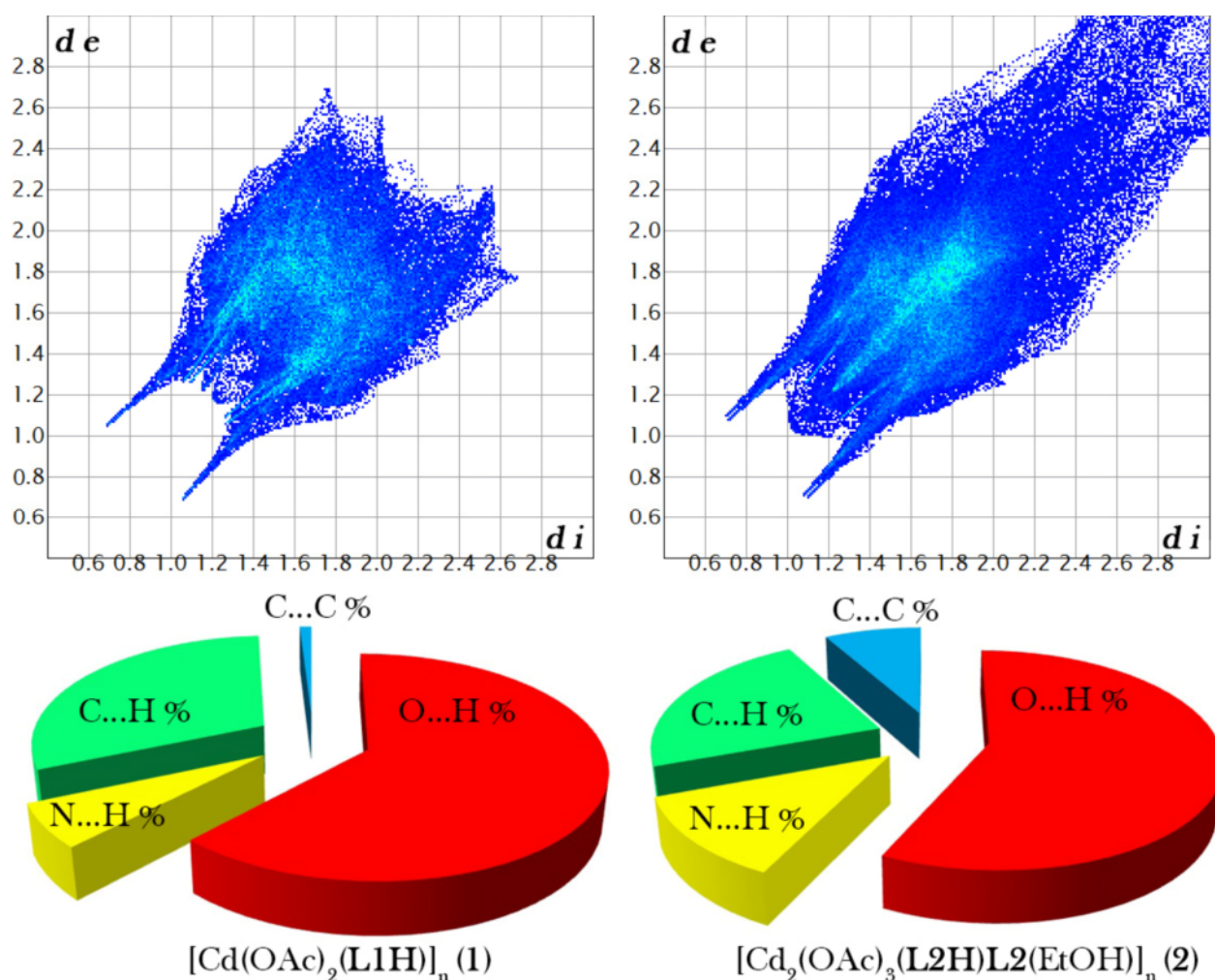


الف)



ب)

شکل ۶ الف) نمایی از شبکه دویعدی ترکیب $[\text{Cd}_2(\text{OAc})_3(\text{L2H})\text{L2}(\text{EtOH})]_n$ با طرح جناقی که در آن هر یک از واحدها با رنگ‌های متفاوت و مراکز فلزی به رنگ مشکی نشان داده شده‌اند. ب) برخی از پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری با سینتون D(3) و برهم‌کنش $\pi \cdots \pi$ سر به دم بین حلقه‌های پیریدینی با خط‌چین‌های آبی رنگ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷ تجزیه و تحلیل سطح هرشفلد و درصد برهم‌کنش‌های بین مولکولی در حالت جامد در ترکیب‌های ۱ و ۲.

برداشت

در این پژوهش، دو ترکیب جدید از کادمیم استات با دو ایزومر از پیریدین هیدرازید به عنوان لیگاند تهیه و شناسایی شدند. ساختار بلوری این ترکیب‌ها با پراش پرتو ایکس تک بلور، تشکیل آن‌ها را تایید کرده و مشخص شد که هر دو ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل و با گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور می‌شوند. بررسی ساختار حالت جامد پلیمرها و همچنین تجزیه و تحلیل سطح هرشفلد نشان داد که برهم‌کنش‌های هیدروژنی به ویژه $O\cdots H$ برای هر دو ترکیب از عوامل اصلی هدایت‌کننده ساختار است.

متنم داده‌های تکمیلی

اطلاعات کامل بلورشناسی ترکیب‌های ۱ و ۲ در پایگاه اطلاعات ساختاری کمبریج (CSD) به ترتیب با اعداد ۱۵۷۷۵۹۲ و ۱۵۷۷۵۹۱ به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

قدردانی

نویسنده مقاله از حمایت‌های مالی و پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی تشکر و قدردانی می‌نماید.

مراجع

- of silver salts and the linear chain dinitriles $NC(CH_2)_nCN$ ($n = 2$ to 7): a systematic investigation of the role of counterions and of the increasing length of the spacers", *CrystEngComm* 4 (2002) 413-425.
- [10] Yin P.-X., Zhang J., Qin Y.-Y., Cheng J.-K., Li Z.-J., Yao Y.-G., "Role of molar-ratio, temperature and solvent on the Zn/Cd 1,2,4-triazolate system with novel topological architectures", *CrystEngComm* 13 (2011) 3536-3544.
- [11] Steed J. W., Atwood J. L., "Supramolecular Chemistry", Wiley, Chichester, U. K., 2000.
- [12] Braga D., Brammer L., Champness N. R., "New trends in crystal engineering", *CrystEngComm* 7 (2005) 1-19.
- [13] Tadjarodi A., Najjari S., Notash B., "Synthesis and crystal structure of a new thiosemicarbazone, acenaphthenequinone thiosemicarbazone mono methanol" *Iran J. Cryst. Miner.*, 22 (2015) 109-114.
- [14] Amani A., Derikvand Z., Azadbakht A., Notash B., "Synthesis, characterization and crystal structure of a co-crystal compound including 4,4'-bipyridine, 3-nitrophthalic acid (in persian)" *Iran J. Cryst. Miner.*, 25 (2017) 207-212.
- [15] Najafi A., Mirzaei M., "Synthesis and single crystal X-ray diffraction of hybrid inorganic-organic based on Praseodymium-dipicolinic acid and nano-structured silicotungstate (in persian)" *Iran J. Cryst. Miner.*, 24 (2017) 769-778.
- [16] Soleimannejad J., Moghzi F., Stoeckli-Evans H., "Synthesis of the new pseudopolymorph $Cu(hpydc)(DMP).5H_2O$ with crystal structure containing hydrophilic channels (in persian)" *Iran J. Cryst. Miner.*, 24 (2016) 557-562.
- [17] Soleimannejad J., Sedghiniya S., Nasibipour M., "Synthesis and Crystal Structure of bis(3,3,5,5-tetramethyl benzidinium) bis(pyridine-2,6-dicarboxylato) nickelate(II) monohydrate (in persian)" *Iran J. Cryst. Miner.*, 25 (2017) 673-678.
- [18] Artico M., Silvestri R., Stefancich G., Avigliano L., Di Giulio A., Maccarrone M., Agostinelli E., Mondovi B., Morpurgo L., [1] Férey G., "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191-214.
- [2] Desiraju G. R., "Crystal engineering: a holistic view", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (2007) 8342-8356.
- [3] Khavasi H. R., Mir Mohammad Sadegh B., "Effect of robust $\pi-\pi$ stacking synthon on the formation of mercury coordination compounds; an unusual pseudo-square planar geometry", *Dalton Trans.*, 43 (2014) 5564-5573.
- [4] Yang J., Wu B., Zhuge F., Liang J., Jia C., Wang Y.-Y., Tang N., Yang X.-J., Shi Q.-Z., "Coordination Networks from Zero-Dimensional Metallomacrocyclic, One-Dimensional Chain to Two-Dimensional Sheet Based on a Ditopic Diiminopyridine Ligand and Group 12 Metals", *Cryst. Growth Des.*, 10 (2010) 2331-2341.
- [5] Gandara F., Medina M. E., Snejko N., Gutierrez-Puebla E., Proserpio D. M., Angeles Monge M., "Ligand dependent topology changes in six zinc coordination polymers" *CrystEngComm*, 12 (2010) 711-719.
- [6] Zheng S.-R., Yang Q.-Y., Yang R., Pan M., Cao R., Su C.-Y., "Metal-Directed Assembly of Coordination Polymers with a Multifunctional Semirigid Ligand Containing Pyridyl and Benzimidazolyl Donor Groups", *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009) 2341-2353.
- [7] Hsu Y.-F., Hu H.-L., Wu C.-J., Yeh C.-W., Proserpio D. M., Chen J.-D., "Ligand isomerism-controlled structural diversity of cadmium(II) perchlorate coordination polymers containing dipyrityladipoamide ligands", *CrystEngComm* 11 (2009) 168-176.
- [8] Shin D. M., Lee I. S., Cho D., Chung Y. K., "Three Topological Isomeric Coordination Polymer Networks from the Assembly of a Rigid Linear Spacer and a Square Planar Metal Node: Structures, Isomerism Control, and Solid-to-Solid Transformation", *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 7722-7724.
- [9] Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., Rizzato S., "Coordination networks from the self-assembly

- [29] Shen J.-J., Wang F., Yu T.-L., Zhang F.-Q., Tian L., Fu Y.-L., "Halogen-dependent photoinduced electron transfer and chromism of three protonated nicotinohydrazide halozincate", Dalton Trans., 46 (2017) 5414-5419.
- [30] Freitas M. C. R., António J. M. S., Ziolli R. L., Yoshida M. I., Rey N. A., Diniz R., "Synthesis and structural characterization of a zinc(II) complex of the mycobactericidal drug isoniazid – Toxicity against *Artemia salina*", Polyhedron 30 (2011) 1922-1926.
- [31] Jiang Z.-J., Lu L.-D., Wu X.-D., Yang X.-J., "Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of A Novel Layer Coordination Polymer $[Cu(\mu-CN)(\mu-INH)]_n$ ", Chin. J. Inorg. Chem., 25 (2009) 746-750.
- [32] Jiang Z., Tang G., Zhang Y., Zhang Z., Lu L., "Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a Stair-Like Coordination Polymer $[Cu(\mu_3-I)INH]_n$ ", Chin. J. Inorg. Chem., 26 (2010) 323-327.
- [33] Jiang Z., Zhao P., Rongqing L., Litao A., Zhang Z., Xu J., "Two Distinct Cu(I) Coordination Polymers Based on Isoniazid and Different Bridged Groups", J. Chem. Cryst., 43 (2013) 463-470.
- [34] Jiang Z.-J., Xu J., Li R.-Q., "Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of a 2D Mn(II) Coordination Polymer Based on Isoniazid", Chin. J. Struct. Chem., 31 (2012) 1490-1496.
- [35] Naskar K., Dey A., Dutta B., Ahmed F., Sen C., Mir M. H., Roy P. P., Sinha C., "Intercatenated Coordination Polymers (ICPs) of Carboxylato Bridged Zn(II)-Isoniazid and Their Electrical Conductivity" Cryst. Growth Des., 17 (2017) 3267-276.
- [36] X-AREA, Program for the Acquisition and Analysis of Data, version 1.30, Darmstadt, Germany 2005.
- [37] X-RED, Program for Data Reduction and Absorption Correction, version 1.28b, Darmstadt, Germany 2005.
- "Aromatic hydrazides as specific inhibitors of bovine serum amine oxidase", Eur. J. Med. Chem., 27 (1992) 219-228.
- [19] Ouellet M., Aitken S. M., English A. M., Percival M. D., "Molybdenum-containing hydroxylases", Arch. Biochem. Biophys., 431 (2004) 107-118.
- [20] Deep A., Jain A., Sharma P. C., Verma P., Kumar M., Dora C. P., "Design and biological evaluation of biphenyl-4-carboxylic acid hydrazide-hydrazone for antimicrobial activity", Acta Pol. Pharm. Drug Res., 67 (2010) 255-259.
- [21] Ragavendran J. V., Sriram D., Patel S. K., Reddy I. V., Bharathwajan N., Stables J., Yogeewari P., "Design and synthesis of anticonvulsants from a combined phthalimide-GABA-anilide and hydrazone pharmacophore", Eur. J. Med. Chem., 42 (2007) 146-151.
- [22] Priebe J. P., Mello R. S., Nome F., Bortoluzzi A. J., "Nicotinohydrazide", Acta Cryst., E64 (2008) o302-o303.
- [23] Portalone G., Colapietro M., "Nicotinohydrazide", Acta Cryst., E64 (2008) o304.
- [24] Jensen L. H., "The Crystal Structure of Isonicotinic Acid Hydrazide", J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 4663-4667.
- [25] Bhat T. N., Singh T. P., Vijayan M., "Isonicotinic acid hydrazide - a reinvestigation", Acta Cryst., B30 (1974) 2921-2922.
- [26] Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C., "The Cambridge Structural Database", Acta Cryst., B72 (2016) 171-179.
- [27] Hu B., Wang Y.-H., Qian H.-F., Peng Y.-X., Huang W., "Tetranuclear Zn(II) and mononuclear Ni(II) based coordination polymers derived from a pair of isomeric 1,2,4-triazole ligands 3,5-disubstituted by pyridine and acetate ethyl ester groups", Polyhedron 106 (2016) 138-143.
- [28] Mirtamizdoust B., "Sonochemical synthesis of nano lead (II) metal-organic coordination polymer; New precursor for the preparation of nano-materials", Ultrason. Sonochem., 35 (2017) 263-269.

containing ligands", J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2000) 3885-3896.

[41] 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.

[38] X-SHAPE, *Program for Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction*, version 2.05, Darmstadt, Germany 2004.

[39] Blatov V. A., *Multipurpose Crystallochemical Analysis with the program package TOPOS*. IUCr CompComm Newsletter., 7 (2006) 4-38.

[40] Janiak C., "A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-