

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی دوبعدی از کبالت (II) بر پایه‌ی لیگاند تری‌آزولی پل‌ساز

بهاره ابراهیمی، بهروز نوتاش*

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

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۲۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۱۱/۱۸)

چکیده: با استفاده از واکنش کلرید کبالت (II) شش آب و لیگاند ۴-آمینو-۵،۳-بیس (۳-پیریدیل)-۴،۲،۱-تری‌آزول (L) در سامانه حلال متانول/استونیتریل و روش تبخیر آرام حلال، بلورهای مکعبی شکل و بنفش‌رنگ ترکیب (۱) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ تشکیل شدند. بررسی ساختار بلوری این ترکیب بیانگر تبلور آن در سامانه بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ است. برای شناسایی این ترکیب و تعیین ساختار آن از روش‌های پراش پرتوی ایکس تک‌بلور، پراش پرتوی ایکس پودر، تجزیه عنصری، طیف نجی فروسرخ و تحلیل سطح هرفسفلد استفاده شد. براساس نتایج ساختاری به‌دست آمده از داده‌های پراش پرتوی ایکس تک‌بلور، این ترکیب دارای الگوی ساختاری دوبعدی لوزی شکل است.

واژه‌های کلیدی: کبالت؛ تری‌آزول؛ پلیمر کوئوردیناسیونی؛ ساختار بلوری؛ تک میل.

مقدمه

پلیمر کوئوردیناسیونی پایانی در یک، دو یا سه‌بعد شود. اتصال چهار واحد لیگاند آلی به مرکز فلزی گاهی می‌تواند منجر به تشکیل آرایه نامتناهی در دوبعد شود که به آن پلیمر کوئوردیناسیونی دوبعدی گفته می‌شود [۱]. شیمی قرن حاضر، شیمی برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی است که می‌تواند در تشکیل ساختارهای فرامولکولی نقش مهمی داشته باشد. از این رو آگاهی از انواع برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در زمینه تشکیل ساختارهای فرامولکولی و انباشتگی بلور، توجه بسیاری از پژوهشگران در حوزه مهندسی بلور را به خود جلب کرده است. برخی از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی رایج عبارتند از پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای هالوژنی، برهم‌کنش‌های آنیون- π ، برهم‌کنش‌های زوج‌تنها- π و برهم‌کنش‌های π - π . این برهم‌کنش‌ها به‌عنوان برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی جهت‌دار در نوع انباشتگی بلور و کنترل هندسه ساختار پایانی بسیار

اتصال مراکز فلزی به لیگاندهای آلی پل‌ساز از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی منجر به تشکیل آرایه‌های نامتناهی شده که این خانواده از ترکیب‌ها پلیمرهای کوئوردیناسیونی نامیده می‌شوند [۴-۱]. این دسته از ترکیب‌ها به دلیل امکان کاربرد در حوزه‌های مختلف از جمله: الکترونیک [۵]، مغناطیس [۶]، کاتالیزگر [۷]، ذخیره و جداسازی گاز [۸]، دارورسانی [۹-۱۲]، سنجش‌های شیمیایی [۱۳-۱۵] و تصویربرداری زیستی [۱۶-۱۸]، توجه بسیاری از پژوهشگران شیمی را به خود جلب کرده است. امروزه پژوهش‌هایی با هدف تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی با ساختارهای ویژه، تنظیم‌پذیر با امکان کاربردهای ویژه، در حال افزایش است. به طور کلی، فرآیند خود انباشتی لیگاندهای آلی دارای گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی با جهت‌گیری مشخص، می‌تواند منجر به گسترش ساختار

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۲۹۹۰۴۳۶۳، پست الکترونیکی: b_notash@sbu.ac.ir

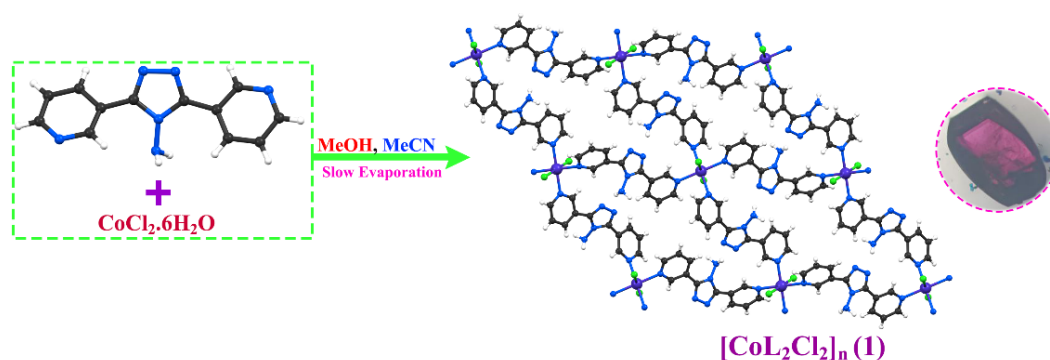


آلدريج خريداری شده و بدون خالص سازی به کار گرفته شدند. ليگاند ۴-آمينو-۵،۳-بيس(۳-پيريديل)-۴،۲،۱-تری‌آزول (L) براساس روش گزارش شده در سال ۲۰۲۳ ميلادی تهيه شد [۳۴]. ساختار بلوری ترکیب ۱ با دستگاه IDPS-II ساخت شرکت اشتو با تک‌فام ساز گرافیتی برای تک‌فام نمودن تابش Mo-K α برپایه‌ی پراش‌سنجی از نوع Image Plate بررسی شد. برای ثبت الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه پودری این ترکیب، از دستگاه STADIP مجهز به آشکارساز جرقه‌زن، تک‌فام ساز ثانویه و منبع تابش Cu-K α ساخت شرکت اشتو استفاده شد. برای یکنواخت کردن اندازه ذره‌ها، تک‌بلورهای به‌دست آمده با هاون کاملاً ساییده شدند و سپس نمونه پودر شده در محفظه نگهداری نمونه از جنس آلومینیوم قرار گرفت. برای کاهش اثر جهت‌گیری‌های ترجیحی در الگوهای پراش نمونه، چرخش محفظه نگهدارنده نمونه انجام شد. طیف‌تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) ترکیب ۱ با دستگاه Nexus 470 در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد و برای این منظور قرص KBr این ترکیب تهيه شد. برای طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ لیگاند (L)، دستگاه AVANCE-AQS-300 ساخت شرکت بروکر استفاده شد و برای آماده سازی نمونه، لیگاند (L) در حلال d_6 -DMSO حل شد. دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ برای اندازه‌گیری نقطه ذوب ترکیب ۱ استفاده شد. به‌منظور تجزیه عنصری (کربن، هیدروژن، نیتروژن) این ترکیب از دستگاه Vario EL III استفاده شد.

اثرگذار می‌باشند. در این پژوهش به طور ویژه برهم‌کنش آنیون- π بررسی می‌شود. نیروی غیرکووالانسی بین سامانه‌های آروماتیک π -اسید و آنیون‌ها به‌عنوان برهم‌کنش آنیون- π شناخته می‌شود [۱۹-۲۴]. در برهم‌کنش آنیون- π ، حلقه‌های آروماتیک با کمبود الکترونی بالا و گشتاور چهارقطبی مثبت به‌عنوان گونه پذیرنده و آنیون‌ها به‌عنوان گونه دهنده عمل می‌کنند. پژوهش‌های نظری انجام شده در سال ۲۰۰۲ میلادی، بیانگر مطلوب بودن سطح انرژی این نوع برهم‌کنش بوده، به طوری که قابل مقایسه با انرژی برهم‌کنش‌های کاتیون- π و پیوندهای هیدروژنی است [۲۵-۲۷]. گفتنی است که حلقه‌های آروماتیک با گشتاور چهارقطبی مثبت بزرگ، برهم‌کنش آنیون- π قوی‌تری را ایجاد می‌کنند [۲۸-۳۳]. از این رو، لیگاند تری‌آزول استفاده شده در این پژوهش، به دلیل حضور گروه‌های الکترون‌گاتیو نیتروژن در حلقه‌های لیگاند، توانایی برهم‌کنش‌های آنیون- π دارد. در این راستا، واکنشی از لیگاند ۴-آمينو-۵،۳-بيس(۳-پيريديل)-۴،۲،۱-تری‌آزول (L) و کلرید کبالت(II) شش آبه در سیستم حلال متانول/استونیتریل منجر به تشکیل بلورهای مکعبی بنفش‌رنگ ترکیب (۱) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ شد (شکل ۱). این واکنش به‌منظور بررسی دقیق ساختار و ردیابی برهم‌کنش‌های آنیون- π و اثر آن بر ساختار پایانی طراحی شده است.

روش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک و سیگما-



شکل ۱ تصویری از روش تهيه و شکل ظاهري بلورهای ترکیب ۱.

(۱) [۳۵]. از این رو، داده‌های تجزیه عنصری و طیف‌فروسرخ، ساختار ترکیب ۱ را تایید می‌کنند.

IR (KBr, cm^{-1}): 3299(m), 3179(m), 3071(m), 1648(m), 1602(s), 1479(s), 1457(m), 1395(m), 1360(w), 1317(w), 1189(m), 1165(m), 1137(w), 1102(w), 1033(m), 974(s), 943(m), 914(m), 899(m), 825(m), 813(s), 754(w), 715(m), 704(m), 643(m), 634(m), 613(m), 515(w), 504(w).

بحث و بررسی

بررسی داده‌های بلورنگاری و طیفی

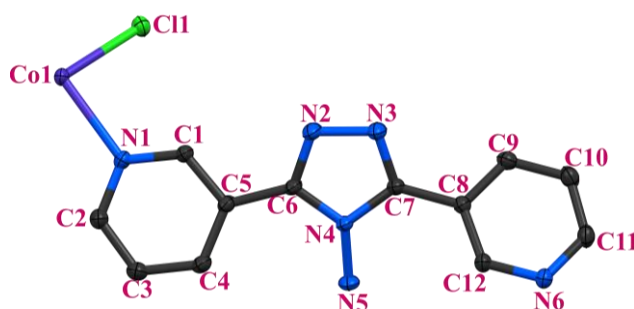
واکنش لیگاند L و نمک $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۱:۱ در سامانه حلال متانول و استونیتریل با استفاده از روش تبخیر آرام منجر به تشکیل تک‌بلورهای مکعبی شکل بنفش‌رنگ ترکیب (۱) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ شد. بررسی‌های پراش پرتوی ایکس روی بلورهای این ترکیب بیانگر تبلور در سامانه بلوری تک میل ($a = 9.1773 \text{ \AA}$, $b = 11.169 \text{ \AA}$, $c = 12.218 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.82^\circ$) با گروه فضایی $P2_1/c$ است. پارامترهای R_1 , wR_2 و S برای این ترکیب به ترتیب ۰٫۰۴۰۱، ۰٫۰۹۴۸ و ۱٫۰۲۸ هستند. خلاصه‌ای از داده‌های به‌دست آمده از بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس و پالایش ساختار این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است.

در شکل ۲، تصویری از بیضوی‌های گرمایی در واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ نشان داده شده است.

به‌منظور تهیه و رشد تک‌بلورهای پلیمر کوئوردیناسیونی (۱) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ (ترکیب ۱) به طور هم‌زمان، از روش تبخیر آرام استفاده شد. نخست ۰٫۰۵۹ g برابر با ۰٫۰۲۵ mmol از لیگاند L در ۳ mL حلال متانول به طور کامل حل شد. ۰٫۰۵۹ g برابر با ۰٫۰۲۵ mmol از نمک $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۱ mL حلال استونیتریل به صورت کامل حل شد و سپس محلول لیگاند به فلز انتقال داده شدو برای مدت زمان ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. در ادامه، محلول به‌دست آمده به یک ظرف مناسب برای تبخیر آرام و رشد بلور اضافه شد. پس از گذشت یک هفته و با تبخیر آرام محلول، تک‌بلورهای مکعبی شکل و بنفش‌رنگ مناسب برای پراش پرتو ایکس ترکیب ۱ در کف ظرف تشکیل شدند. افزون بر این، تک‌بلورهای مناسب این ترکیب با تغییر نسبت مولی لیگاند و نمک فلزی به مقدار ۳:۱ نیز به‌دست آمدند. بازده تهیه ترکیب ۱ برابر با ۴۰ درصد و دمای ذوب این ترکیب بالاتر از 260°C به‌دست آمد. نتایج تجزیه عنصری محاسبه شده ترکیب ۱ عبارت است از کربن ۴۷٫۵۴٪، نیتروژن ۲۷٫۷۲٪ و هیدروژن ۳٫۳۲٪ و تجزیه عنصری تجربی برای ترکیب ۱ برابر است با کربن ۴۷٫۷۰٪، نیتروژن ۲۶٫۹۰٪ و هیدروژن ۳٫۱۰٪. قله‌های در حدود 1602 و 1395 cm^{-1} در طیف فروسرخ ترکیب ۱ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه $\text{C}=\text{N}$ و $\text{N}=\text{N}$ در لیگاند L است. قله‌های موجود در گستره 3299 – 3071 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه NH_2 از لیگاند L در ساختار ترکیب ۱ نسبت داده شد (شکل تکمیلی-۱).

جدول ۱ نتایج بلورنگاری و پالایش ساختار ترکیب ۱.

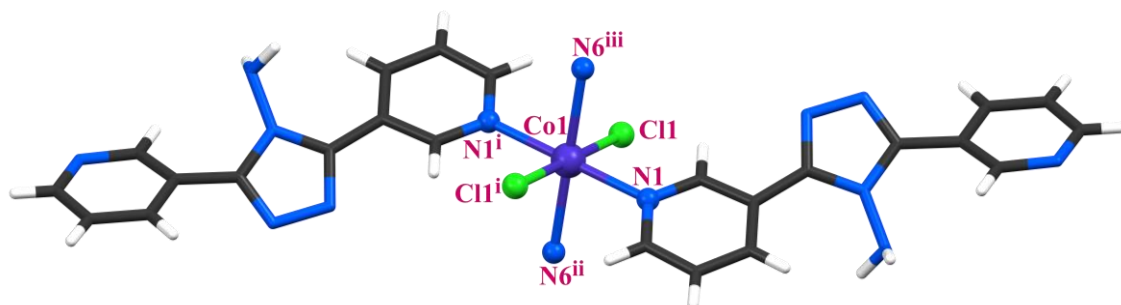
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ (۱)	ترکیب
$\text{CoC}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{Cl}_2$	فرمول مولکولی
۶۰۶٫۳۵	جرم مولکولی (g.mol^{-1})
بنفش، مکعبی	رنگ بلور، شکل بلور
$0.5 \times 0.3 \times 0.2$	اندازه بلور (mm)
۰٫۷۱۰۷۳	طول موج (Å)
۲۹۸٫۱۵	دما (K)
تک میل	سامانه بلوری
$P2_1/c$	گروه فضایی
۹٫۱۷۷۳(۱۸)	a (Å)
۱۱٫۱۶۹(۲)	b (Å)
۱۲٫۲۱۸(۲)	c (Å)
۹۳٫۸۲(۳)	β (°)
۱۲۴۹٫۶(۴)	حجم یاخته یک (Å ³)
۲	تعداد مولکول در یاخته یک
۱٫۱۶۲	چگالی (g.cm^{-3})
$12 \leq h \leq 11$ $15 \leq k \leq 15$ $16 \leq l \leq 16$	مقادیر h, k, l
۳۳۷۶ (۰٫۰۷۱۵)	تعداد بازتاب‌های مستقل (R_{int})
۱۸۶	تعداد پارامترها
۴٫۴۴۸ – ۵۸٫۳۵۲	گستره زاویه‌ای (2θ)
۰٫۹۴۳	μ (mm^{-1})
۰٫۰۴۰۱، ۰٫۰۹۴۸	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)



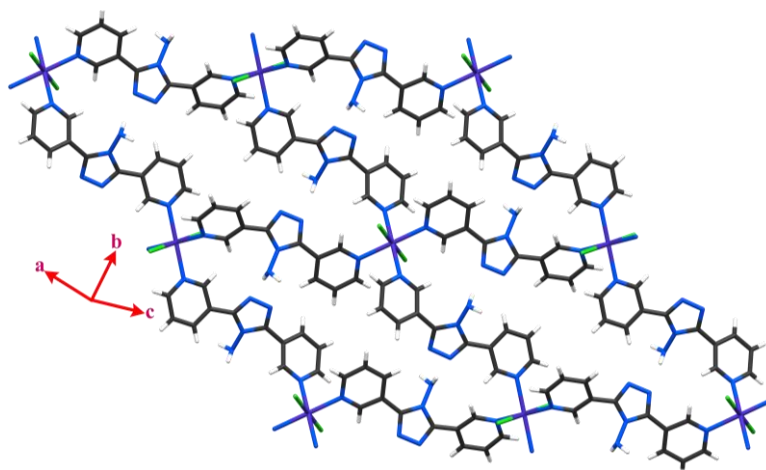
شکل ۲ تصویری از بیضوی‌های گرمایی در واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ با سطح احتمال ۳۰٪. برای وضوح بیشتر اتم‌های هیدروژن‌ها حذف شده‌اند.

بررسی ساختار بلوری و برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در ترکیب ۱ واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ شامل نیمی از یون کبالت (II)، یک لیگاند L و یک آنیون کلرید کوئوردینه است (شکل ۲). محیط کوئوردیناسیونی پیرامون مرکز کبالت (II) به صورت هشت‌وجهی (N_4Cl_2) کمی انحراف یافته است و چهار اتم نیتروژن از چهار واحد لیگاند L و دو اتم کلرید به مرکز کبالت (II) متصل شده است. در شکل ۳، تصویر محیط کوئوردیناسیونی یون کبالت (II) نشان داده شده است. گفتنی است که لیگاند L در این ترکیب با کنفورماسیون

ترانس، به عنوان لیگاند پل‌شونده بین مراکز کبالت (II) عمل کرده است (شکل تکمیلی ۲). شکل ۴، تصویری از ساختار گسترش یافته این ترکیب در دو بعد به واسطه لیگاند L را نشان می‌دهد. بعضی از طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی ترکیب ۱ در جدول ۲ آورده شده است. زاویه‌های اندازه‌گیری شده بین صفحه‌های حلقه‌های پیریدین و حلقه تری‌آزول در لیگاند L برابر با 92.40° و 25.28° است که بیانگر آرایش پیچ‌خورده لیگاند L در ساختار ترکیب ۱ است.



شکل ۳ تصویری از محیط کوئوردیناسیونی یون کبالت (II) در ترکیب ۱. کدهای تقارنی: i: $1-x, 1-y, -z$; ii: $1+x, 1/2-y, -1/2+z$; iii: $-x, 1/2+y, 1/2-z$



شکل ۴ تصویری از ساختار دوبعدی ترکیب ۱.

جدول ۲ طول پیوندها (Å) و زاویه‌های انتخابی (°) برای ترکیب ۱.

Co(1)-Cl(1)	۲,۳۸۵۹(۶)	N(1)-Co(1)-N(1) ⁱ	۱۸۰/۰
Co(1)-Cl(1) ⁱ	۲,۳۸۵۹(۶)	N(1)-Co(1)-N(6) ⁱⁱ	۸۴,۷۱(۶)
Co(1)-N(1)	۲,۱۹۷۹(۱۵)	N(1)-Co(1)-N(6) ⁱⁱⁱ	۸۴,۷۱(۶)
Co(1)-N(1) ⁱ	۲,۱۹۷۹(۱۵)	N(1)-Co(1)-N(6) ⁱⁱ	۹۵,۲۹(۶)
Co(1)-N(6) ⁱⁱ	۲,۲۶۶۷(۱۶)	N(1)-Co(1)-N(6) ⁱⁱⁱ	۹۵,۲۹(۶)
Co(1)-N(6) ⁱⁱⁱ	۲,۲۶۶۷(۱۶)	N(6) ⁱⁱⁱ -Co(1)-Cl(1)	۹۱,۲۰(۵)
Cl(1)-Co(1)-Cl(1)	۱۸۰/۰	N(6) ⁱⁱⁱ -Co(1)-Cl(1) ⁱ	۸۸,۸۰(۵)
N(1)-Co(1)-Cl(1) ⁱ	۸۹,۰۵(۵)	N(6) ⁱⁱ -Co(1)-Cl(1) ⁱ	۹۱,۲۰(۵)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	۹۰,۹۵(۵)	N(6) ⁱⁱ -Co(1)-Cl(1) ⁱ	۸۸,۸۰(۵)
N(1) ⁱ -Co(1)-Cl(1)	۸۹,۰۵(۵)	N(6) ⁱⁱ -Co(1)-N(6) ⁱⁱⁱ	۱۸۰/۰۰(۸)
N(1) ⁱ -Co(1)-Cl(1) ⁱ	۹۰,۹۵(۵)		

کدهای تقارنی: i: 1-x, 1-y, -z, ii: 1+x, 1/2-y, -1/2+z, iii: -x, 1/2+y, 1/2-z.

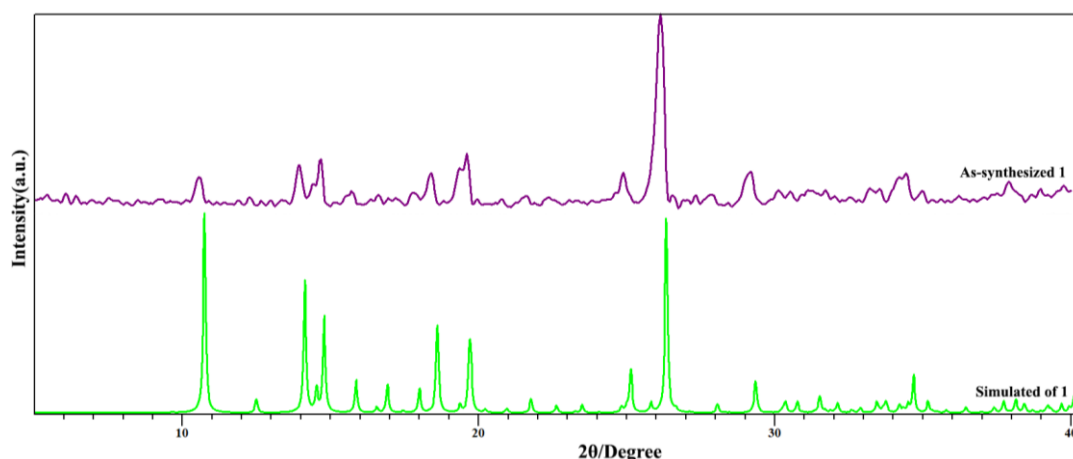
کریستال اکسپلورر استفاده شدند [۳۷-۴۰]. نمودارهای d_{norm} بین ۰/۵ تا ۱/۵ آنگستروم تولید و در شکل ۶ آورده شده‌اند. برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی قوی به‌صورت نواحی دایره‌ای قرمز رنگ در نقشه d_{norm} نشان داده شده‌اند. در این نقشه، نقاط قرمز به معنای فاصله‌های برهم‌کنش کوتاه‌تر در مقایسه با مجموع شعاع vdW و مقادیر d_{norm} منفی هستند. این در حالی است که نقاط سفید رنگ نشان‌دهنده فواصل برهم‌کنش متناسب با مجموع شعاع vdW با مقادیر d_{norm} صفر بوده و نقاط آبی نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های بلندتر با مقادیر d_{norm} مثبت هستند. d_{norm} به عنوان فاصله تماس بهنجار شده بر اساس d_e و d_i و شعاع واندروالسی شناخته می‌شود و از رابطه (۱) به‌دست می‌آید. d_e به‌عنوان فاصله بین نزدیک‌ترین اتم خارجی تا سطح هرشفلد تعریف می‌شود و d_i فاصله بین نزدیک‌ترین اتم داخلی تا سطح هرشفلد است. افزون بر این، r_e^{vdw} و r_i^{vdw} به‌ترتیب به‌عنوان شعاع‌های واندروالسی اتم‌های خارجی و داخلی برای محاسبه سطح هرشفلد شناخته می‌شوند.

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}} \quad (1)$$

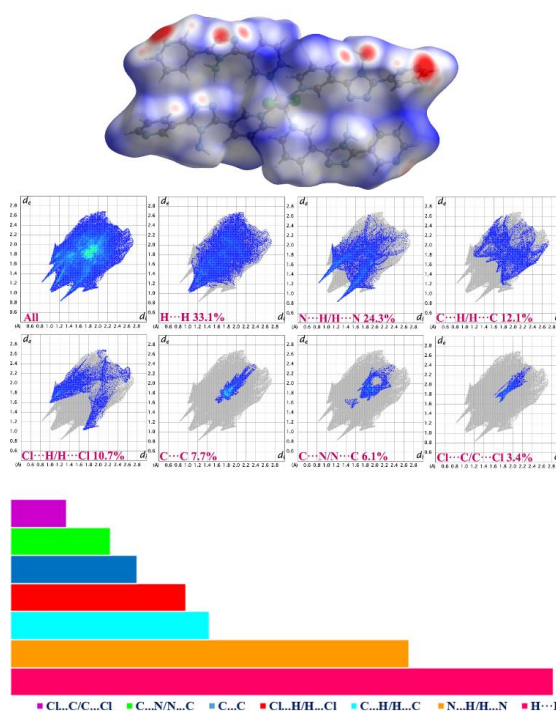
چنان که در نمودارهای اثر انگشتی دوبعدی این ترکیب در شکل ۶ نشان داده شده است، بیشترین سهم برهم‌کنش در ترکیب ۱، مربوط به برهم‌کنش $\text{H}\cdots\text{H}$ با مقدار ۳۳/۱٪ است. پس از آن، بیشترین سهم در این ترکیب به‌ترتیب به برهم‌کنش‌های $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$ (۲۴/۳٪)، $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ (۱۲/۱٪) و $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$ (۱۰/۷٪) اختصاص می‌یابد و سپس، برهم‌کنش‌های $\text{C}\cdots\text{C}$ (۷/۷٪) و $\text{C}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{C}$ (۶/۱٪) قرار می‌گیرند. برهم‌کنش‌های آنیون- π در این ترکیب به‌صورت $\text{Cl}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{Cl}$ در نمودار اثر انگشتی ظاهر می‌شوند.

شکل تکمیلی ۳، تصویری از این زاویه‌های اندازه‌گیری شده را به روشنی نشان می‌دهد. بررسی دقیق‌تر ساختار ترکیب ۱ نشان می‌دهد که حلقه پیریدین در لیگاند L درگیر برهم‌کنش‌های آنیون- π با آنیون کلرید در صفحه دوبعدی مجاور در ساختار انباشته این ترکیب است. چنان که در شکل تکمیلی ۴ نشان داده شده است، یون‌های کلرید $\text{Cl}(1)$ دارای کوتاه‌ترین فاصله نسبت به اتم $\text{C}(4)$ از حلقه پیریدین لیگاند L هستند که این فاصله به صورت $\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(4) = ۳,۳۹ \text{ \AA}$ است و این فاصله کوتاه‌تر از مجموع شعاع‌های واندروالسی $\text{Cl}+\text{C} = ۳,۴۵ \text{ \AA}$ است [۳۶]. افزون بر آن، فاصله اتم‌های $\text{Cl}(1)$ با مرکز حلقه پیریدین از لیگاند در گستره قابل پذیرش برای برهم‌کنش آنیون- π است (شکل تکمیلی ۴).

ویژگی جالب در ساختار ترکیب ۱ به وجود برهم‌کنش‌های ضعیف $\pi-\pi$ بین حلقه‌های پیریدین و تری‌آزول لیگاند L از صفحه‌های دوبعدی مربوط است که دارای فاصله‌های مرکز-تا-مرکز ۳/۸۹ و ۳/۹۶ Å هستند. شکل تکمیلی ۵، تصویری از وجود این نوع برهم‌کنش در ساختار ترکیب ۱ را نشان می‌دهد. از این رو، برهم‌کنش‌های فرامولکولی بیان شده منجر به انباشتگی بلوری می‌شود و یک ساختار سه‌بعدی فرامولکولی ایجاد می‌کند. به‌منظور بررسی خلوص و پایداری پلیمر کوئوردیناسیونی ۱، پراش پرتوی ایکس پودری انجام و با الگوی شبیه‌سازی شده با نرم‌افزار مرکوری مقایسه شد. چنان که در شکل ۵ نشان داده شده است، الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه تهیه شده با الگوی پراش پرتوی ایکس شبیه‌سازی شده همخوانی دارد. به‌منظور بررسی کمی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در ساختار ترکیب ۱، نقشه d_{norm} و نمودارهای اثر انگشتی براساس سطح هرشفلد محاسبه شده در نرم‌افزار



شکل ۵ تصویر مقایسه‌ای از الگوی پراش پرتوی ایکس ترکیب ۱ تهیه شده و الگوی شبیه‌سازی شده.



شکل ۶ تصویری از نقشه d_{norm} و نمودارهای اثر انگشتی و درصد برهم‌کنش‌ها براساس سطح هرشفلد محاسبه شده برای ترکیب ۱.

برداشت

در این پژوهش، واکنش کلرید کبالت (II) شش آبه و لیگاند ۴-آمینو-۵،۳-بیس (۳-پیریدیل)-۴،۲،۱-تری‌آزول (L) در سیستم حلال متانول/استونیتریل و روش تبخیر آرام منجر به تشکیل بلورهای مکعبی بنفش‌رنگ ترکیب (۱) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]_n$ شدند که بررسی ساختاری این ترکیب بیانگر تبلور آن در سامانه بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ است. براساس بررسی بیشتر داده‌های پراش پرتوی ایکس، این ترکیب دارای ساختار دوبعدی لوزی‌شکل است که صفحه‌های دوبعدی کنار هم دارای

برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی از جمله آنیون- π و π - π بودند که منجر به تشکیل ساختار سه‌بعدی فرامولکولی و افزایش پایداری ساختار این ترکیب شده‌اند.

متمم داده‌های تکمیلی

اطلاعات کامل بلورشناسی ترکیب ۱ در پایگاه اطلاعات ساختاری کمبریج (CSD) با عدد ۲۵۲۵۵۳۸ به ثبت رسیده است و از طریق آدرس <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> قابل دسترسی و دریافت است.

قردانی

از حمایت‌های مالی و پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی قردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Batten, S. R., Neville, S. M., Turner, D. R., "Coordination polymers: design, analysis and application" Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K.: (2009).
- [2] Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., "Functional porous coordination polymers" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2334-2375.
- [3] Notash, B., Zolfaghari, M., Mir Mohammad Sadegh, B., "Synthesis, Characterization and Determination of the Crystal Structure of New Cadmium Coordination Polymers Based on Bridging Schiff-Base Pyridine Ligand; Investigation of Hirshfeld Surface Analysis (in Persian)" *M. J. Appl. Chem.*, 15 (2020) 95-110.
- [4] Notash, B., "Synthesis, Characterization and Crystal Structure Determination of New Coordination Polymers of Cadmium (II) Based on Pyridine Hydrazide Ligands (in Persian)" *Iran J. Cryst. Miner.*, 26 (2019) 1001-1012.
- [5] Wang, H. N., Meng, X., Dong, L. Z., Chen, Y., Li, S. L., Lan, Y. Q., "Coordination polymer-based conductive materials: ionic conductivity vs. electronic conductivity" *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 24059-24091.
- [6] Seguin, A. K., Cruz, C., Villafuerte, K., Pérez-Hernández, D., Venegas-Yazigi, D., Paredes-García, V., "One-Dimensional Co^{II} and Ni^{II} Helical Coordination Polymers Exhibiting Zero-Field Splitting" *Cryst. Growth Des.*, 23 (2023) 77-86.
- [7] Movilla, F., Rey, J. M., Saleta, M. E., González-Carvajal, M., Spodine, E., Cancino, P., Di Salvo, F., "Phenylalanine-Based Co^{2+} and Cd^{2+} 1D Coordination Polymers: Structural Properties and Catalytic Application for Solvent-Free Aerobic Oxidation of Cycloalkene" *Inorg. Chem.*, 62 (2023) 17136-17149.
- [8] Tang, J., Shen, Y., He, X., Chen, M., Zhao, H., Wang, Y., Jiang, J., Liu, P., Dang, R., Zhang, M., Qin, G., Bai, J., Duan, J., "Tuning Multiple Counter-Anions in Porous Coordination Polymers with lcy Topology for Acetylene/Ethylene Separation" *Inorg. Chem.*, 63 (2024) 3667-3674.
- [9] Shit, M., Halder, S., Manna, K., Karan, A. K., Samanta, A., Manik, N. B., Pal, S., Jana, K., Sinha, C., "Mn(II) 3D Coordination Framework with Mixed 5-Aminoisophthalato and Pyridyl-isonicotinoyl Hydrazone Bridges: Structure, Electrical Conductivity, Anticancer Activity, and Drug Delivery" *ACS Appl. Polym. Mater.*, 6 (2024) 2637-2648.
- [10] Lawson, H. D., Walton, S. P., Chan, C., "Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (2021) 7004-7020.
- [11] Zheng, H., Zhang, Y., Liu, L., Wan, W., Guo, P., Nyström, A. M., Zou, X., "One-pot Synthesis of Metal-Organic Frameworks with Encapsulated Target Molecules and Their Applications for Controlled Drug Delivery" *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 962-968.
- [12] Carmona-Sarabia, L., Quiñones Vélez, G., Escalera-Joy, A. M., Mojica-Vázquez, D., Esteves-Vega, S., Peterson-Peguero, E. A., López-Mejías, V., "Design of Extended Bisphosphonate-Based Coordination Polymers as Bone-Targeted Drug Delivery Systems for Breast Cancer-Induced Osteolytic Metastasis and Other Bone Therapies" *Inorg. Chem.*, 62 (2023) 9440-9453.
- [13] Mandal, J., Dey, A., Sarkar, S., Khatun, M., Ghorai, P., Ray, P. P., Mahata, P., Saha, A., "Chromone-Based $\text{Cd}(\text{II})$ Fluorescent Coordination Polymer Fabricated to Study Optoelectronic and Explosive Sensing Properties" *Inorg. Chem.*, 63 (2024) 4527-4544.
- [14] Datta, S., Dey, S., Sinha, C., Dutta, B., Banerjee, P., Mir, M. H., "Exploitation of a 1D coordination polymer as a portable kit for an eye-catching fluorometric response towards sensing of trivalent cations" *Dalton Trans.*, 53 (2024) 2859-2866.
- [15] Li, S.-Q., Zhao, F.-H., Li, Z.-L., Wu, X.-H., "Modulated Synthesis of Two Fluorescent $\text{Zn}(\text{II})$ - $\text{Eu}(\text{III})$ Bimetallic Coordination Polymers for Sensing of Vanillin and Folic Acid" *Cryst. Growth Des.*, 25 (2025) 6940-6953.
- [16] Liu, M., Quah, H. S., Wen, S., Wang, J., Kumar, P. S., Eda, G., Vittal, J. J., Ji, W., "Nonlinear optical properties of a one-dimensional coordination polymer" *J. Mater. Chem. C*, 5 (2017) 2936-2941.
- [17] Geng, K., Yang, X., Zhao, Y., Cui, Y., Ding, J. Hou, H., "Efficient strategy for investigating the third-order nonlinear optical (NLO) properties of solid-state coordination polymers" *Inorg. Chem.*, 61 (2022) 12386-12395.
- [18] Liu, R. Q., Zhao, N., Yang, F.-X., Wang, A.-R., Liu, P., An, C.-X., Lian, Z.-X., "Enhanced third-order nonlinear optical properties of three 2D coordination polymers based on bis (imidazole) ligands and dicarboxylic ligands" *Polyhedron*, 111 (2016) 16-25.

- and $[Pt(CN)_6]^{2-}$ ” Cryst. Growth Des., 19 (2018) 1215-1225.
- [31] Gordillo, M. A., Benavides, P. A., Saha, S., “Anion/Naphthalenediimide Interactions in a Pd (II)-Based Tetrameric Metallocycle” Cryst. Growth Des., 19 (2019) 6017-6022.
- [32] Berdiell, I. C., Farmiloe, S. E., Kulmaczewski, R., Halcrow, M. A., “Molecular squares, coordination polymers and mononuclear complexes supported by 2, 4-dipyrzoly-6 H-1, 3, 5-triazine and 4, 6-dipyrzolympyrimidine ligands” Dalton Trans., 48 (2019) 17310-17320.
- [33] Savastano, M., Bazzicalupi, C., Giorgi, C., García-Gallarín, C., López De La Torre, M. D., Pichierri, F., Bianchi, A., Melguizo, M., “Anion complexes with tetrazine-based ligands: formation of strong anion- π interactions in solution and in the solid state” Inorg. Chem., 55 (2016) 8013-8024.
- [34] Mahajan S., Martinen A., Forsblom S., Lahtinen M., “Inorganic Anion-Mediated Supramolecular Entities of 4-Amino-3,5-Bis(4-Pyridyl)-1,2,4-Triazole Salts Assisted by the Interplay of Noncovalent Interactions” Cryst. Growth Des., 23 (2023) 5144-5162.
- [35] Patnaik P., “Dean’s Analytical Chemistry Handbook” 2nd ed.; McGraw-Hill Education: New York, (2004).
- [36] Mooibroek, T. J., Black, C. A., Gamez, P., Reedijk, J., “What’s new in the realm of anion- π binding interactions? Putting the anion- π interaction in perspective” Cryst. Growth Des., 8 (2008) 1082-1093.
- [37] Spackman, M. A., Jayatilaka, D., “Hirshfeld surface analysis” CrystEngComm, 11 (2009) 19-32.
- [38] Spackman, M. A., McKinnon, J. J., “Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals” CrystEngComm, 4 (2002) 378-392.
- [39] Notash, B., “1D helical cadmium coordination polymers containing hydrazide ligand: The role of solvent and molar ratio” J. Mol. Struct., 1156 (2018) 534-543.
- [40] Ebrahimi, B., Notash, B., “Moisture-induced single-crystal-to-powder structural transformation in cadmium coordination compounds containing electron-deficient ligand: coordinated solvent exchange and retention of dimension” CrystEngComm, 27 (2025) 5889-5900.
- [19] Hay, B. P., Custelcean, R., “Anion- π interactions in crystal structures: commonplace or extraordinary?” Cryst. Growth Des., 9 (2009) 2539-2545.
- [20] Dawson, R. E., Hennig, A., Weimann, D. P., Emery, D., Ravikumar, V., Montenegro, J., Takeuchi, T., Gabutti, S., Mayor, M., Mareda, J. Schalley, C. A., “Experimental evidence for the functional relevance of anion- π interactions” Nat. chem., 2 (2010) 533-538.
- [21] Frontera, A., Gamez, P., Mascal, M., Mooibroek, T. J. Reedijk, J., “Putting anion- π interactions into perspective” Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 9564-9583.
- [22] Robertazzi, A., Krull, F., Knapp, E. W. Gamez, P., “Recent advances in anion- π interactions” CrystEngComm, 13 (2011) 3293-3300.
- [23] Ebrahimi, B., Notash, B., Matar, T., Dinnebier, R., “In Situ Conversion of Ligand to a Coordination Polymer via a Core@Shell Crystal: A Multi-Step Phase-Dependent Structural Transformation” Inorg. Chem., 63 (2024) 983-999.
- [24] Ebrahimi, B., Notash, B., “Facile fabrication in coordination networks: an in situ sequential replacement of linkers by successive SC-SC transformations via core@shell crystals” CrystEngComm, 26 (2024) 4720-4731.
- [25] Quiñero, D., Garau, C., Rotger, C., Frontera, A., Ballester, P., Costa, A., Deyà, P. M., “Anion- π Interactions: Do They Exist?” Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 3389-3392.
- [26] Alkorta, I., Rozas, I., Elguero, J., “Interaction of Anions with Perfluoro Aromatic Compounds” J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 8593-8598.
- [27] Mascal, M., Armstrong, A., Bartberger, M. D., “Anion-Aromatic Bonding: A Case for Anion Recognition by π -Acidic Rings” J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 6274-6276.
- [28] Fang, X., Yuan, X., Song, Y. B., Wang, J. D., Lin, M. J., “Cooperative lone pair- π and coordination interactions in naphthalene diimide coordination networks” CrystEngComm, 16 (2014) 9090-9095.
- [29] You, M. H., Li, M. H., Liu, Y. F., Li, H. H., Lin, M. J., “Unprecedented five-fold interpenetrated donor-acceptor hybrid heterostructure induced by anion- π interactions” CrystEngComm, 21 (2019) 6688-6692.
- [30] Kobylarczyk, J., Pinkowicz, D., Srebro-Hooper, M., Hooper, J. Podgajny, R., “Anion- π architectures of $HAT(CN)_6$ and 5d polycyanidometalates: $[W(CN)_8]^{3-}$, $[Re(CN)_7]^{3-}$,