



تهیه، شناسایی و چگونگی ساختار بلوری ترکیب هم بلور ۴،۴-بی‌پیریدین ۳-نیتروفتالیک اسید

احمد امانی^۱، زهره دریکوند^{۱*}، آزاده آزادبخت^۱، بهروز نوتاش^۲

۱- گروه شیمی، واحد خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۲۸، نسخه نهایی: ۹۵/۶/۱۲)

چکیده: ترکیب هم بلور ۴،۴-بی‌پیریدین ۳-نیتروفتالیک اسید (۱) از واکنش ۴،۴-بی‌پیریدین، ۳-نیتروفتالیک اسید و کلسیم کلرید (نسبت مولی ۱:۱:۱) در مخلوط حلال‌های آب/متانول و در شرایط محلول تهیه شد. این ترکیب هم بلور با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری، طیف بینی IR و پراش پرتو X تک بلور آن شناسایی شد. اطلاعات بلوری آن در دمای ۲۹۸ K جمع آوری شدند. این ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل (مونوکلینیک)، گروه فضایی $P2_1/n$ و با چهار مولکول در سلول واحد تبلور یافته است. پارامترهای سلول واحد آن عبارتند از $\beta = 109.56^\circ$ (۳)، $c = 18.562(4) \text{ \AA}$ ، $b = 6.804(1) \text{ \AA}$ ، $a = 13.729(3) \text{ \AA}$. مقدار نهایی R برای ۲۸۶۷ بازتابش-های مستقل برابر ۰/۰۶۶ است. در ساختار این ترکیب انواع برهمکنش‌های ناهم‌ارزی مانند پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف، N-H...O و C-H...O اجزای مختلف را به یکدیگر وصل کرده و یک شبکه سه بعدی آب‌مولکولی را تشکیل می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: ۳-نیتروفتالیک اسید؛ هم بلور؛ ساختار بلوری؛ شبکه آب‌مولکولی.

مقدمه

مولکولی، شبکه‌های سه بعدی دارای حفره‌ها، کانال‌ها و غیره سنتز شده‌اند. این ساختارها از پیوندهای هیدروژنی و نیز پیوندهای داتیو برای انباشت بهره برده‌اند [۷-۱۳]. شکل‌گیری یک انباشت مولکولی بستگی به ویژگی‌های گروه‌های عاملی دارد. از این رو انباشت‌های بر اساس گروه کربوکسیل بسیار شناخته شده‌اند که دلیل آن توانایی این گروه عاملی در تشکیل پیوندهای هیدروژنی است. انواع متفاوتی از پیوندهای هیدروژنی از جمله پیوندهای، $C-H \cdots O$ ، $O-H \cdots N$ و ... به وسیله این گروه ایجاد می‌شوند. با استفاده از ترکیب‌های هم بلور آلی که در اثر برهمکنش‌های قوی به یکدیگر متصل می‌شوند، می‌توان ساختارهای آب‌مولکولی بسیار جالبی را طراحی کرد [۱۴]. دو

طراحی ساختارهای آب‌مولکولی می‌تواند به روش مهندسی بلور و بر پایه‌ی نیروهای بین مولکولی به نسبت ضعیف، تحقق یابد [۱]. در میان این نیروها، متداولترین آنها پیوند هیدروژنی است [۲]، ولی برهم‌کنش‌های دیگر شامل هالوژن-هالوژن [۳] و هالوژن-ازت [۴، ۵] نیز برای سازمان دهی مولکول‌ها در بلور مورد استفاده قرار گرفتند. مهندسی بلور در انباشت‌های آب‌مولکولی بین دو یا چند ماده‌ی آلی یک فرآیند دو مرحله‌ای است. این دو مرحله شامل تشکیل ترکیب آب‌مولکولی از اجزای اولیه و سپس خود انباشتی در فضای سه بعدی است [۶]. در همین راستا، ساختارهای حالت جامد با شبکه‌های معین مولکولی در انواع متفاوت مانند نوارهای مولکولی، صفحه‌های

تجزیه عنصری با استفاده از Heraus CHN Pro اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری به وسیله پراش‌سنج پرتو ایکس مدل STOE IPXS 2T (تابش Mo-K α ، گرافیت تک فام، طول موج $0.71073 \text{ \AA}$ و دمای K 298) تعیین شد. ساختار با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL [۱۸] حل و اصلاح شد.

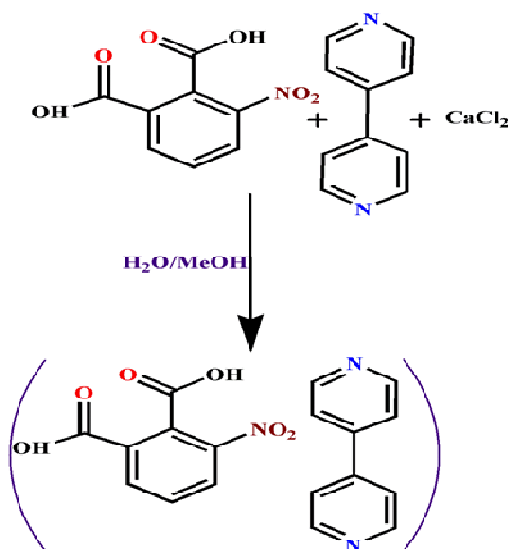
روش تهیه ترکیب هم بلور ۴،۴-بی‌پیریدین ۳-نیتروفتالیک اسید

این ترکیب با استفاده از ۴،۴-بی‌پیریدین (4,4'-bpy)، ۳-نیتروفتالیک اسید (3-nphH₂) و کلسیم کلرید در نسبت مولی ۱:۱:۱ تهیه شد. برای تهیه‌ی این ترکیب ۲۱۰ mg (۰/۵ mmol) از اسید در ۵mL متانول حل شد. سپس به آرامی و قطره قطره به محلولی از ۷۸ mg (۰/۵ mmol) ۴،۴-بی‌پیریدین در ۵mL متانول اضافه شد، محلول شفاف حاصل و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و در نهایت ۵۴ mg کلسیم کلرید در ۱۰ mL آب مقطر به آرامی و قطره قطره در آن ریخته شد. محلول واکنش در دمای C 80^o به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس آن را در دمای اتاق و در جای ثابتی قرار داده و پس از ۴۰ روز بلورهای شفاف و بی‌رنگی تشکیل شدند. بلورها را صاف و خشک کرده و با استفاده از تکنیک‌های مختلف بررسی شدند. نحوه سنتز این ترکیب هم بلور در شکل ۱ آورده شد.

ترکیب شرکت کننده در ساختار هم بلور می‌تواند سینتون‌های یکسان (هموسینتون) و یا متفاوت (هتروسینتون) ایجاد کنند. اگر گروه‌های عاملی شرکت کننده در برهمکنش‌ها یکسان باشند مانند اسید-اسید یا آمین-آمین، هموسینتون ایجاد شده و اگر متفاوت باشند مانند اسید-آمین هتروسینتون تشکیل می‌شود [۱۵-۱۷]. وجود دو ترکیب در کنار یکدیگر باعث هم-افزایی و اثر بخشی بیشتر ترکیب هم‌بلور به ویژه در شیمی دارویی می‌شود. این عامل اهمیت آن را در بررسی مهندسی بلور نیز آشکار می‌کند. در همین راستا، تلاش‌های گسترده‌ای برای تهیه و شناسایی ترکیب‌های هم بلور و شناخت بهتر ماهیت نیروهای بین مولکولی موثر در تشکیل و پایداری این سیستم‌ها انجام شده است [۱۵-۱۷]. در این کار پژوهشی یک ترکیب هم‌بلور از ۳-نیتروفتالیک اسید و ۴،۴-بی‌پیریدین تهیه شده و انواع برهمکنش‌های بین مولکولی در ساختار آن مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

کلیه مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خالص-سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف IR با استفاده از طیف‌بین (IR) مدل Perkin-Elmer RXI در گستره‌ی (400-4000 cm⁻¹) با استفاده از قرص KBr ثبت شد.



شکل ۱ چگونگی تهیه ترکیب هم بلور (3-nphH₂) (4,4'-bpy).

بحث و بررسی

بررسی داده‌های طیفی

ترکیب هم بلور تهیه شده در دمای 218°C ذوب شد. داده‌های تجزیه عنصری براساس فرمول تجربی، $\text{C}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{13}$ در جدول ۱ آورده شده است. در طیف IR ترکیب تمام ارتعاش‌های ضروری وابسته به آمین و کربوکسیلیک اسید دیده می‌شوند. نوارهای پهن در ناحیه 2878 cm^{-1} تا 3099 cm^{-1} ارتعاشات کششی مربوط به $\nu(\text{OH})$ گروه‌های اسیدی است. ارتعاشات $\nu(\text{CH})$ وابسته به $(4,4'\text{-bpy})$ و (3-nphH_2) در 2878 cm^{-1} ظاهر می‌شوند نوارهای پر قدرت در گستره 1569 تا 1642 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}=\text{C}$ حلقه‌های آروماتیک در اسید و باز بودند. ارتعاشات ظاهر شده در گستره 1724 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیل $\text{C}=\text{O}$ در مولکول‌های اسیدی که پروتون‌زدایی نشده‌اند، مربوط می‌باشند. ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ی حلقه‌های آروماتیک در 702 ، 758 و 812 cm^{-1} مشاهده شد.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به دست آمده از ترکیب هم بلور، با پراش پرتو X تک بلور آن‌ها شناسایی شدند و فرمول $\text{C}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{13}$ برای آن‌ها به دست آمد. برای تهیه‌ی این ساختار مولکولی از ۳-نیتروفتالیک اسید (3-nphH_2) و ۴،۴-بی‌پیریدین $(4,4'\text{-bpy})$ استفاده شد. سعی بر این بود که با استفاده از نمک کلسیم کلرید یک ترکیب کوئوردیناسیون از این دو گروه تشکیل شود ولی ساختار بلوری نشان داد که فلز کلسیم در تشکیل کمپلکس شرکت نکرده است و اسید و باز در کنار یکدیگر متبلور شده و یک ترکیب هم بلور جدید تشکیل داده‌اند (شکل ۲). به علت برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی بین اتم‌های ازت ۴،۴-بی-پیریدین و هیدروژن‌های اسیدی ۳-نیتروفتالیک اسید، مکان‌های کوئوردیناسیون کننده غیر فعال شده و کمپلکس تشکیل نشده است. داده‌های بلوری این ترکیب، طول پیوند و زاویه‌های پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جدول‌های ۲ تا ۴ آورده شده‌اند. ترکیب سنتز شده در سیستم بلوری تک میل

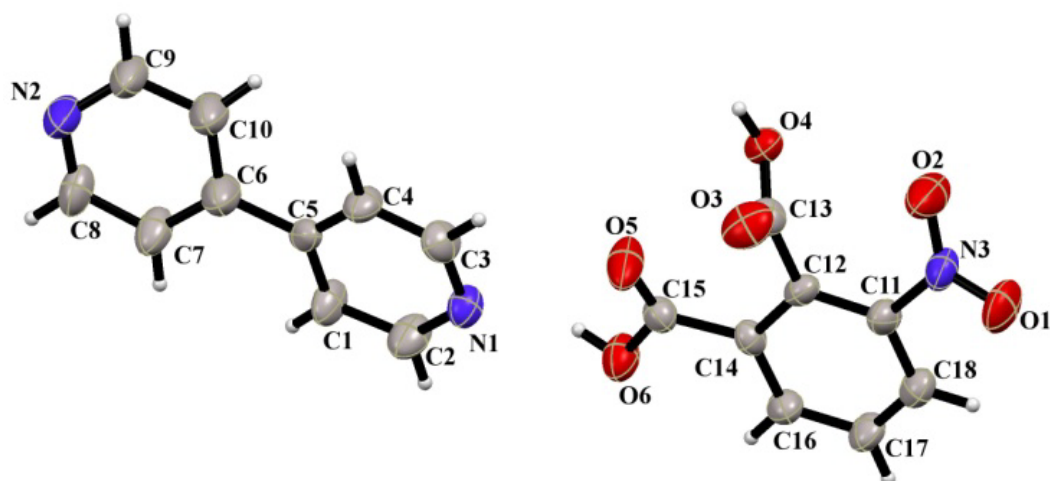
(مونوکلینیک) با گروه فضایی $P2_1/n$ و چهار مولکول در سلول واحد متبلور شده است. در این ساختار بلوری، پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل زنجیرهای یک بعدی شده و تکرار این الگوها بین مولکول‌های اسید و باز موجب تشکیل یک شبکه‌ی سه بعدی آب‌مولکولی می‌شود، این برهمکنش‌ها نقش بسیار مهمی در پایداری ترکیب ایفا می‌کنند (شکل ۳). بنابر شکل ۳ برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ فقط یک نوع پیوند بین آمین و اسیدهای مجاور با فرمول R_2^2 (32) تشکیل می‌دهند. در حالی که برهمکنش‌های $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ دو نوع شبکه پیوند هیدروژنی با فرمول‌های R_2^2 (10) و R_2^4 (18) تشکیل می‌دهند. چون اکسیژن‌های گروه اسیدی O4 و O6 دارای پیوندهای هیدروژنی متفاوتی هستند طول پیوندهای آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. به علت این که اتم O4 پیوندهای هیدروژنی بیشتری با اتم‌های همسایه تشکیل می‌دهد، طول پیوند O4-H4A نسبت به O6-H6A بیشتر است (جدول ۳ را ببینید). گستره‌ی زاویه‌ی پیوندهای $\text{X}-\text{H}\cdots\text{A}$ و طول پیوندهای $\text{H}\cdots\text{A}$ و $\text{X}\cdots\text{A}$ در این ترکیب نشان دهنده‌ی برهمکنش‌های هیدروژنی شدید و ضعیف در این ترکیب است. طول پیوند $\text{X}\cdots\text{A}$ در گستره‌ی $2.616(8)\text{ \AA}$ تا $3.472(9)\text{ \AA}$ تغییر می‌کند (جدول ۴). هر مولکول آمین با استفاده از پیوندهای هیدروژنی $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ و $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ به چهار مولکول اسید متصل می‌شود.

برداشت

در این پژوهش یک ترکیب هم بلور جدید با فرمول $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ به روش محلول تهیه و شناسایی شد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس تک بلور آن نشان داد که این ترکیب در سیستم بلوری تک کلینیک (تک میل) متبلور شده است. در این ساختار بلوری، انواع پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف باعث تشکیل زنجیرهای یک بعدی شده و تکرار این الگوها بین مولکول‌های اسید و باز یک شبکه‌ی سه بعدی آب‌مولکولی را تشکیل می‌دهد.

جدول ۱ داده‌های تجزیه عنصری برای ترکیب هم بلور با فرمول بسته $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

درصد وزنی	C	H	N
مقدار محاسبه شده	٪۵۸٫۸۱	٪۳٫۵۴	٪۱۱٫۴۳
مقدار تجربی	٪۵۸٫۷۸	٪۳٫۵۱	٪۱۱٫۴۲



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب هم بلور (4,4'-bpy) (3-nphH₂).

جدول ۲ داده‌های بلورشناسی ترکیب (4,4'-bpy) (3-nphH₂).

$C_8H_5NO_6 \cdot C_{10}H_8N_2$	فرمول شیمیایی
۳۶۷٫۳۱	وزن فرمولی (گرم بر مول)
$۰٫۲۰ \times ۰٫۲۰ \times ۰٫۱۰$	اندازه بلور (میلی متر مکعب)
تک میل (مونوکلینیک)	سیستم بلوری
$P2_1/n$	گروه فضایی
۱۳٫۷۲۹(۳)	a (Å)
۶٫۸۰۴(۱)	b (Å)
۱۸٫۵۶۲(۴)	c (Å)
۱۰۹٫۵۶(۳)	β (°)
۱۶۳۳٫۸(۶)	حجم سلول واحد (Å ³)
۴	تعداد مولکول‌ها در سلول واحد
۱٫۴۹۳	چگالی (g/cm ³)
۲۹۸(۲)	دما (کلوین)
$-16 \leq h \leq 15, -7 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 22$	مقادیر h, k, l
۰٫۰۶۶۲	R_1
۰٫۰۹۴۴	WR_2
۰٫۰۶۶	R_{int}
۲۴۰	تعداد پارامترها
۷۲۱۸	تعداد بازتاب‌های کل
۲۸۶۷	تعداد بازتاب‌های غیر مستقل
۲۵ تا ۲٫۲۵	گستره θ برای جمع‌آوری
۰٫۱۲	μ (mm ⁻¹)
-۰٫۶۴	$\Delta\rho_{min}$
۰٫۷۵	$\Delta\rho_{max}$

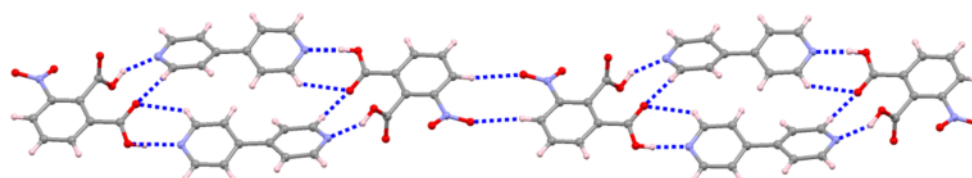
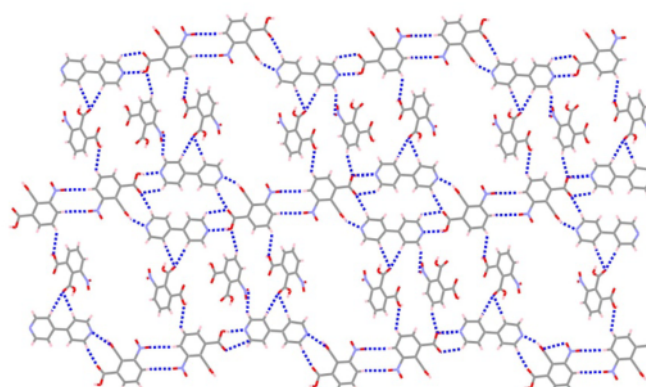
جدول ۳ طول پیوندها (Å) و زاویه پیوندهای (°) مهم در ترکیب (4,4'-bpy) (3-nphH₂)

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
O1—N3	۱٫۲۱۸(۷)	C13—O4—H4A	۱۰۵(۵)
O2—N3	۱٫۲۰۷(۷)	C15—O6—H6A	۱۰۶(۷)
O3—C13	۱٫۲۰۰(۷)	C3—N1—C2	۱۱۶٫۲(۶)
O4—C13	۱٫۳۰۵(۸)	C8—N2—C9	۱۱۵٫۳(۷)
O4—H4A	۰٫۹۰(۸)	O2—N3—O1	۱۲۲٫۷(۶)
O5—C15	۱٫۱۹۶(۷)	O2—N3—C11	۱۱۸٫۷(۶)
O6—C15	۱٫۳۰۶(۷)	O1—N3—C11	۱۱۸٫۵(۶)
O6—H6A	۰٫۸۲(۲)	C5—C1—C2	۱۱۸٫۷(۶)
N1—C3	۱٫۳۱۶(۸)	N1—C2—C1	۱۲۴(۶)
N1—C2	۱٫۳۲۶(۸)	N1—C3—C4	۱۲۴٫۱(۶)
N2—C8	۱٫۲۹۰(۹)		
N2—C9	۱٫۴۷۳(۸)		

جدول ۴ پیوندهای هیدروژنی در ترکیب هم بلور (4,4'-bpy) (3-nphH₂) (° و Å)

X—H...A	X—H	H...A	X...A	X—H...A
O4—H4A...N2 ⁱ	۰٫۹۱(۷)	۱٫۸۷(۸)	۲٫۶۹۲(۹)	۱۵۰ (۸)
O6—H6A...N1 ⁱⁱ	۰٫۸۲(۸)	۱٫۸۴(۸)	۲٫۶۱۶(۸)	۱۵۷ (۱۰)
C1—H1A...O3 ⁱⁱⁱ	۰٫۹۳	۲٫۴۵	۳٫۳۸۰(۷)	۱۷۷
C7—H7...O3 ⁱⁱⁱ	۰٫۹۳	۲٫۵۳	۳٫۴۱۳(۸)	۱۵۸
C9—H9...O5 ⁱ	۰٫۹۳	۲٫۳۰	۳٫۲۲۴(۱۱)	۱۷۱
C18—H18...O1 ^{iv}	۰٫۹۳	۲٫۵۵	۳٫۴۷۳(۹)	۱۷۱

(i) x, -1+y, 1+z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z; 2-x, 2-y, 2-z

شکل ۳ تشکیل همو و هترو سینتونهای پیوند هیدروژنی در ترکیب هم بلور (4,4'-bpy) (3-nphH₂)

شکل ۴ نمایش شبکه‌های متخلخل دو بعدی که با استفاده از پیوندهای هیدروژنی N—H...O و C—H...O تشکیل شده‌اند.

متنم

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۱۴۵۵۱۶۹ به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

مراجع

- [9] PeXireXXi V. R., Jones W., Chorlton A. P., Xocherty R., "Creation of crystalline supramolecular assemblies using a C-H...O/O-H...N pair-wise hyXrogen bonX coupling", Chemical Communications (1996) 997-1002.
- [10] PeXireXXi V. R., Ranganathan A., Chatterjee S., "Layered structures formed by Xinitrobenzoic acids", Tetrahedron Letters 39 (1998) 9831-9834
- [11] PeXireXXi V. R., Chatterjee S., Ranganathan A., "A study of supramolecular hyXrogen bonX complexes formed by aliphatic Xicarboxylic acids with azaaromatic Xonors", Tetrahedron 54 (1998) 9457-9474.
- [12] PeXireXXi V. R., Prakasha ReXXy J., "Unique homo anX hetero carboxylic acid XimermeXiateX supramolecular assembly: rational analysis of crystal structure of 3,5-Xinitrobenzoic acid anX 4-(N-methylamino)benzoic acid", Tetrahedron Letters. 43 (2002) 4927-4930.
- [13] PeXireXXi V. R., Belhekar X., "Investigation of some layered structures of cyanuric acid", Tetrahedron 58 (2002) 2937-2941
- [14] Seaton C.C., "Creating carboxylic acid co-crystals: The application of Hammett substitution constants", Crystal Engineering Communications 13 (2011) 6583-6592
- [15] Fábián L., "Cambridge structural Xatabase analysis of molecular complementarity in cocrystals", Crystal Growth anX Xesign 9 (2009) 1436-1443.
- [16] N. Shan, A.X. BonX, W. Jones, "Crystal engineering using 4,4'-bipyridyl with Xi- anX tricarboxylic", Crystal Engineering. 5 (2002) 9-24.
- [17] Xengale S. J., Grohgan H., RaXes T., Löbmann K., "Recent advances in co-amorphous Xrug formulations" Advances Xrug Delivery reviews 100 (2016) 116-125
- [18] ShelXrick G.M., "A short history of SHELX", Acta Crystallographica A64 (2008) 112-122.
- [1] Xesiraju G. R., "Supramolecular synthons in crystal engineering—A new organic synthesis", Angewandte Chemie International Edition. 34 (1995) 2311-2327.
- [2] Subramanian S., Zaworotko M.J., "Exploitation of the hyXrogen bonX: recent developments in the context of crystal engineering", Coordination Chemistry Review 137 (1994) 357-401
- [3] SchmiXt G. M., "PhotoXimerization in the solid state", Pure and Applied Chemistry 27 (1971) 647-678
- [4] ReXXy X. S., Ovchinnikov Y. E., Shishkin O. V., "Supramolecular synthons in crystal engineering. 3. Solid state architecture and synthon robustness in some 2,3-Xicyano-5,6-Xichloro-1,4-Xialkoxybenzenes", Journal of American Chemical Society. 118 (1996) 4085-4089
- [5] Xu K., Ho X. M., Pascal R. A., "Molecular association mediated by nitrogen-chlorine Xonor-acceptor interactions", Journal of Organic Chemistry 60 (1995) 7186-7191
- [6] Lehn J. M., "Supramolecular chemistry-concept and perspectives", Germany, VCH, (1995).
- [7] PeXireXXi V. R., Chatterjee S., "Noncovalent synthesis of layered and channel structures involving sulfur-mediated hyXrogen bonXs", Journal of American Chemical Society 119 (1997) 10867-10868.
- [8] PeXireXXi V. R., Jones W., Chorlton A. P., Xocherty R., "Creation of crystalline supramolecular arrays: a comparison of co-crystal formation from solution and by solid-state grinding", Chemical Communications (1996) 987-988.