



تهیه و تعیین ساختار بلوری شبه چندریخت جدید $[\text{Cu}(\text{hpydc})(\text{DMP})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با کانال‌های آب دوست

ژانت سلیمان نژاد^{۱*}، فائزه مقصی^۱، هلن استکلی اونز^۲

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

۲- انستیتو فیزیک، دانشگاه نیوکاسل، نیوکاسل، سوئیس

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۱، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۱۴)

چکیده: ترکیب $[\text{Cu}(\text{hpydc})(\text{DMP})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (۲) (که H_2hpydc و DMP ، به ترتیب گروه‌های ۴-هیدروکسی پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و ۲، ۹-دی‌متیل-۱۰-فنانترولین هستند) از روش انتقال پروتون سنتز و ساختار بلوری آن به روش بلورشناسی با پرتو-X تعیین شد. این ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل و گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور شده است و پارامترهای سلول واحد آن $a = 10.8423(4)$ ، $b = 13.4457(5)$ ، $c = 13.6447(4)$ ، $\beta = 90.004(2)$ درجه هستند. مقدار R نهایی برای ۴۴۲۵ بازتاب مستقل برابر ۰.۰۴۶ است. در واحد بی‌تقارن، یک مولکول کمپلکس مس (II) و پنج مولکول آب هیدراته وجود دارند. اتم مس (II) در ترکیب ۲ دارای هندسه هرم مربعی انحراف یافته است که یک اتم ازت و دو اتم اکسیژن از آنیون ۴-هیدروکسی پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلات و دو اتم ازت از مولکول ۲، ۹-دی‌متیل-۱۰-فنانترولین در پنج موضع کوئوردیناسیونی قرار دارند. این ترکیب شبه چندریختی ترکیب $[\text{Cu}(\text{hpydc})(\text{DMP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (۱)، است که پیش‌تر گزارش شده است. انباشتگی متفاوت ناشی از حضور تعداد متفاوت مولکول‌های حلال در ساختار بلوری سبب شد که ترکیب ۲ کانال‌های آب دوست حاوی مولکول‌های آب را داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: ابرمولکول؛ ترکیب‌های انتقال پروتون؛ چندریخت؛ کانال‌های آب دوست.

مقدمه

ایزومری ابرمولکولی یکی از مهمترین جنبه‌های شیمی ابرمولکول و مهندسی بلور است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را جلب کرده است [۱]. ایزومری سوپرامولکول‌ها نشان می‌دهد که شکاف انرژی آزاد بین اشکال بلوری مختلف کوچک است و فاکتورهای سینتیکی مسئول رشد و در نتیجه تولید ایزومری ابرمولکولی هستند که در اثر شرایط تبلور کنترل می‌شود [۲]. برای هر ترکیب شیمیایی یک یا چند جزیی، راه‌های مختلفی برای انباشتگی سه بعدی امکان پذیر است و برای هر ساختار بلوری خاص انرژی پایداری ثابت وجود دارد که انرژی پایداری طی فرآیند بلوری شدن و یا انتقال فاز ممکن

است تغییر کند [۳]. چندریختی به عنوان پیدایش ساختارهای بلوری مختلف برای یک واحد شیمیایی تعریف می‌شود [۴]. شبه چندریخت به همان ترکیب که تعداد مولکول‌های حلال متفاوت دارد و وارد شدن حلال طی فرایند تبلور، اطلاق می‌شود [۵]. گاهی نیز حاصل تغییر نسبت مولکول‌های تشکیل دهنده ابرمولکول است [۶]. چندریختی پدیده‌ی شاخصی در زمینه‌ی شیمی حالت جامد است، زیرا مقایسه‌ی بین چندریخت‌های مختلف می‌تواند رویکردی ایده‌آل برای شناخت ارتباط خواص حالت جامد و ساختار انباشته‌ی مولکولی بر اساس همان نوع مولکول ارائه دهد.

کمبریج با کد CCDC 1440788 به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

روش بررسی

محلول آبی شامل ۰/۳۸ میلی مول (۰/۰۸ گرم) ۲، ۹-دی متیل-۱، ۱۰-فنانترویلین و ۰/۳۸ میلی مول (۰/۰۶ گرم) ۴-هیدروکسی پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس محلول اتانولی از ۰/۳۸ میلی مول $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۰/۰۶۴ گرم) به دقت روی محلول آبی لیگاندها لایه گذاری شد. تک بلورهای سبز رنگ مکعبی و مناسب برای بلورشناسی، به روش نفوذ آهسته و پس از یک روز به دست آمدند.

بحث و برداشت

ساختار مولکولی ترکیب ۲ در شکل ۱ نشان داده شده که در آن ترکیب ۲ در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور شده و مقدار R نهایی برای ۴۴۲۵ بازتاب مستقل برابر ۰/۰۴۶ است. داده های بلورشناسی در جدول ۱ ارائه شده اند. در گزارش قبلی ما، ترکیب ۱ گزارش شد که در واحد بی تقارن آن دو مولکول مستقل کمپلکس مس(II) و شش مولکول آب هیدراتی وجود داشت. اتم مس در هر دو کمپلکس با هندسه ی هرم مربعی انحراف یافته بود و پنج کوئوردیناسیون آن به واسطه ی یک اتم N و دو اتم O از آنیون ۴-هیدروکسی پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلات و دو اتم N از مولکول ۲، ۹-دی متیل-۱، ۱۰-فنانترویلین بود. در ترکیب جدید ۲ کمپلکس مس همان ساختار قبلی را داشت با این تفاوت که در هر واحد بی تقارن یک مولکول کمپلکس مس(II) و پنج مولکول آب هیدراتی وجود داشتند.

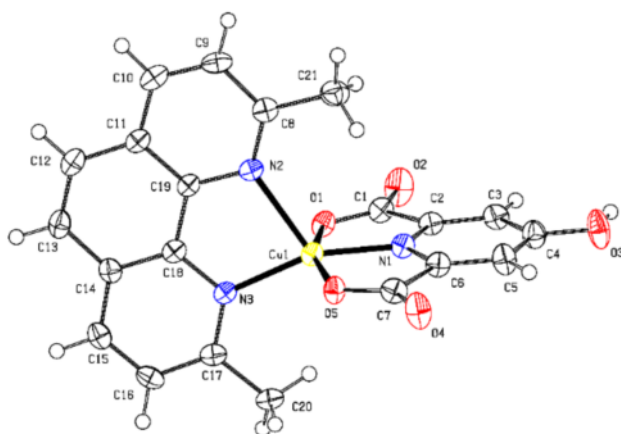
از مقایسه زوایه های پیوندی حول اتم مس مشاهده می-شود که در ترکیب ۲ همانند ترکیب ۱، در زوایه های پیوندی حول اتم مس (II) دو زاویه ی نزدیک به خط $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(3)$ برابر $159.79(8)^\circ$ درجه و $\text{O}(5)\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ برابر $159.78(7)^\circ$ درجه وجود دارد (این زوایه ها برای ترکیب ۱ برابر مقدار $168.68(7)^\circ$ درجه برای $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(3)$ و $159.59(6)^\circ$ درجه و برای $\text{O}(5)\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ است) و بقیه ی زوایه ها به جز زاویه ی $\text{N}(2)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$ نزدیک به نود درجه هستند. بنابراین می توان گفت که ترکیب ۲ مانند ترکیب ۱ دارای ساختار هرم مربعی انحراف یافته است و اتم $\text{N}(2)$ در موقعیت محوری قرار دارد.

برهم کنش های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی، برهم-کنش های $\pi-\pi$ و نیز حضور مولکول های حلال تاثیر بسزایی بر انباشتگی ساختار مولکولی دارند [۷]. از سوی دیگر، انعطاف پذیری پیکربندی مولکول در چندریختی افزایش می یابد [۸]، بنابراین انتخاب دقیق و اصلاح برهم کنش های ناهم ارزی بین مولکولی و طراحی پیکربندی مولکول های انعطاف پذیر، به یک ابزار بسیار مهم در زمینه ی مهندسی بلور تبدیل شده است [۹، ۱۰].

کانال های آب دوست در غشاهای زیستی اهمیت بسیاری دارند. این کانال ها مسئول انتقال یون در غشاهای یاد شده اند. گسترش کانال های آب دوست مصنوعی یک هدف جذاب در غشاهای الگو گرفته از سیستم های زیستی است [۱۱]. در اینجا تهیه ترکیب ابرمولکول $[\text{Cu}(\text{hpydc})(\text{DMP})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (۲) گزارش می شود. این ترکیب شبه چندریخت ترکیب $[\text{Cu}(\text{hpydc})(\text{DMP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (۱) است که پیش تر تهیه و گزارش شده است [۱۲]. ساختار این دو ترکیب مورد بررسی و مقایسه قرار می گیرد. هر دو شبه چندریخت ۱ و ۲ ترکیبات انتقال پروتون مس هستند که ترکیبات انتقال پروتون دیگری از مس قبلا از سوی گروه ما گزارش شده است [۱۳].

آماده سازی و دستگاه ها

همه ی مواد استفاده شده در این پژوهش با خلوص تجزیه ای از شرکت های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر به کار رفته اند. داده های پراش پرتو- X تک بلور با بلورنگار مدل Burkert SMART (پرتو $k\alpha$ مولیبدن) در دمای 150°C درجه ی کلون جمع آوری شده اند. ساختار بلور از "روش مستقیم" تعیین و اصلاح نتایج به روش حداقل مربعات کامل ماتریس کامل بر پایه ی F^2 با SHELX-97 انجام شد [۱۴]. برای تهیه ی تصاویر از نرم افزار مرکوری استفاده شد [۱۵]. در ترکیب ۲ چگالی الکترونی قابل ملاحظه ای در حفره-های ساختار وجود داشتند که به حلال وابسته، ولی به واسطه-ی بی نظمی^۱ بسیار زیاد قابل مدل دهی نبود. بنابراین با استفاده از روش به هم فشردن^۲ مشارکت الکترونی حلال از کل پراش کم و در نهایت به حل پایدار و تعیین ساختار منجر شد. تعداد مولکول های آب بر اساس چگالی الکترونی محاسبه شده تعیین شدند که برابر پنج مولکول بوده است [۱۶]. سابقه اطلاعات بلورشناسی (cif) در مرکز داده های بلورشناسی



شکل ۱ ساختار مولکولی ترکیب ۲ (مولکول‌های آب برای وضوح بهتر حذف شده‌اند).

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب $[Cu(hpydc)(DMP)] \cdot 5H_2O$ (۲)

$C_{21}H_{15}CuN_3O_5$	فرمول
۴۵۲٫۹۰	وزن مولکولی (g/mol)
تک میل	سیستم بلوری
$P_{2/c}$	گروه فضایی
$a = 10.1423(4)$	a (Å)
$b = 13.74457(5)$	b (Å)
$c = 13.6447(5)$	c (Å)
$\beta = 90.004(2)$	β (°)
۱۹۸۷٫۹۴(۱۲)	حجم سلول واحد (Å ³)
۴	تعداد واحد فرمولی در سلول واحد
۱٫۵۷۶	چگالی (mg/cm ³)
۱۵۰	دما (کلوین)
۰٫۰۴۶۵	R_1
۰٫۱۲۳۳	WR_2
۰٫۰۳۶۹	R_{int}
۱٫۰۴۰	Goodness-of-fit on F^2
۴۴۲۵	تعداد بازتاب‌های مستقل

که ساختار این ترکیب دارای هندسه هرم مربع القاعده‌ای انحراف یافته است [۱۷].

طول پیوندهای Cu-O(1) و Cu-O(5) در ترکیب ۱ به ترتیب برابر ۲٫۰۳۱(۱) و ۲٫۰۲۳(۱) و در ترکیب ۲ به ترتیب برابر با ۲٫۰۲۵(۲) و ۲٫۰۲۶(۲) آنگستروم است که تقریباً طول هر چهار پیوند مشابه یکدیگر است. طول پیوند Cu-N(1)، Cu-N(2) و Cu-N(3) در ترکیب ۲ به ترتیب برابر ۱٫۸۹۰(۲)، ۲٫۱۴۲(۲) و ۱٫۹۸۴(۲) آنگستروم و در ترکیب ۱ برابر

پارامتر هندسی $\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$ که در آن α و β بزرگترین زوایا حول اتم مرکزی هستند) برای ساختارهای پنج کوئوردیناسیون به عنوان شاخص برای تعیین ساختار دو هرمی مثلثی و یا هرم مربع القاعده است. مقدار τ برای ساختار دوهرمی مثلثی کامل برابر یک و برای هرم مربع القاعده برابر صفر است و برای مقادیر بین صفر و یک ساختار بین دو هرمی مثلثی و هرم مربع القاعده است. برای ترکیب ۲ مقدار τ برابر ۰٫۰۰۱۶ است که بسیار نزدیک به صفر بوده و تایید می‌کند

هستند. در این ترکیب، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین بخش‌هایی از حلقه‌های DMP با فاصله‌های ۳/۵۳۲ و ۳/۶۶۸ مشاهده می‌شوند (شکل ۲). چنانکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در ترکیب ۱ یک برهم‌کنش $\pi-\pi$ با فاصله‌ی ۳/۶۶۷ آنگستروم بین حلقه‌های DMP مجاور وجود دارد.

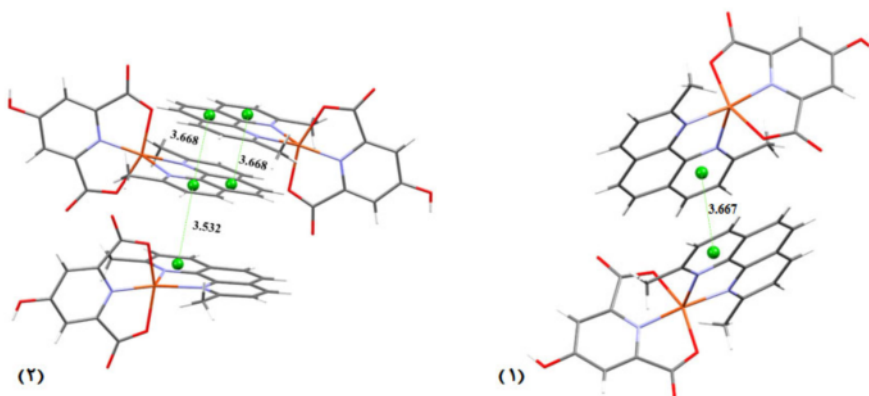
در ترکیب ۱ نیز مشاهده می‌شود که حلقه‌های DMP در خلاف جهت یکدیگر قرار دارند و در ترکیب ۲ حلقه‌های DMP به صورت یک در میان خلاف جهت یکدیگرند. به علاوه چنانکه در ساختار انباشته این دو ترکیب مشاهده می‌شود، جهت‌گیری حلقه‌های DMP مجاور در ترکیب ۲ (که اندکی نسبت به هم زاویه‌دارند) سبب شده است که گروه‌های hpydc در راستای هم قرار گرفته و فضای خالی برای شکل‌گیری کانال‌های آب دوست فراهم شود اما در ترکیب ۱ حضور گروه‌های hpydc به گونه‌ای است که مانع از تشکیل کانال شده است (شکل ۳).

(۲)، ۱/۹۸۲(۲)، ۲/۲۲۶(۲) و ۱/۸۹۶(۲) آنگستروم است که طول بلندتر پیوند Cu-N(2) می‌تواند در اثر انحراف یان-تلا ایجاد شده باشد. طول پیوندهای C(1)-O(4)، C(7)-O(5)، C(1)-O(1) و C(1)-O(2) در ترکیب ۲ به ترتیب برابر ۱/۲۶۸(۳)، ۱/۲۳۱(۳)، ۱/۲۷۱(۳) و ۱/۲۲۹(۳) آنگستروم است که به گروه‌های کربوکسیلات لیگاند ۴-هیدروکسی‌پیریدین-۲، ۶-دی‌کربوکسیلات از طریق اتم‌های O(1) و O(5) به یون مس(II) کوئوردیناسیون شده‌اند، نشان می‌دهد که در اثر کوئوردیناسیون شدن، پیوند C-O تضعیف شده است و اندکی طول آن افزایش یافته است. در جدول ۲ برخی از زاویه‌ها و فاصله‌های پیوند انتخابی آورده شده‌اند.

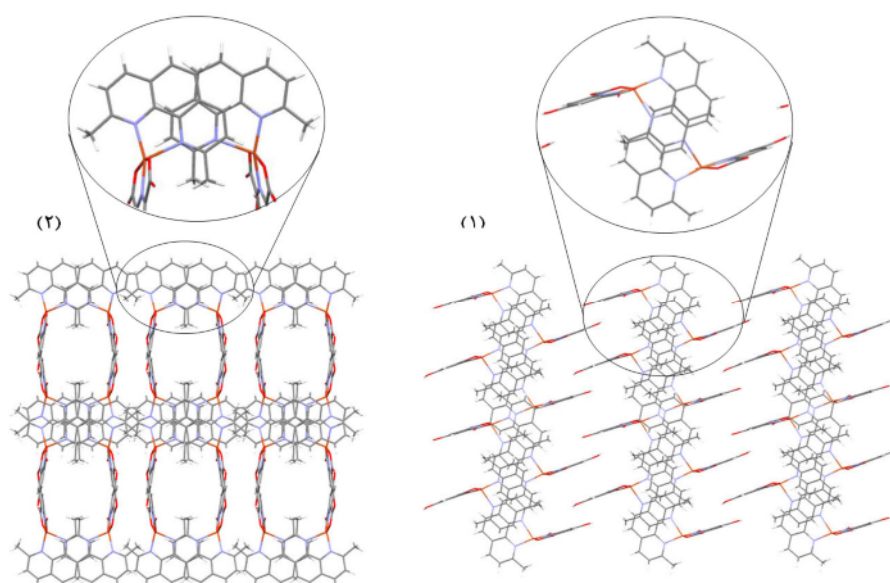
در ترکیب ۲ برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیون شامل پیوندهای هیدروژنی از نوع O-H...O و C-H...O و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و C-H... π وجود دارند که به نظر می‌رسد برهم‌کنش‌های اخیر مسئول شکل‌گیری کانال‌های آب دوست

جدول ۲ پیوندها و زاویه‌های انتخابی (آنگستروم و درجه) ترکیب ۲ [Cu(hpydc)(DMP)].5H₂O.

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
Cu(1)-N(1)	۱/۸۹۱(۳)	O(1)-Cu(1)-O(5)	۱۵۹/۷۸(۹)
Cu(1)-N(3)	۱/۹۸۴(۳)	N(1)-Cu(1)-N(2)	۱۲۰/۱۹(۱۱)
Cu(1)-O(1)	۲/۰۲۵(۲)	N(3)-Cu(1)-N(2)	۷۹/۸۸(۱۰)
Cu(1)-O(5)	۲/۰۲۶(۲)	N(1)-Cu(1)-O(5)	۸۰/۰۱(۱۰)
Cu(1)-N(2)	۲/۲۱۲(۳)	O(5)-Cu(1)-N(2)	۱۰۲/۴۷(۹)
O(5)-C(7)	۱/۲۶۸(۳)	N(1)-Cu(1)-N(3)	۱۵۹/۷۹(۱۱)
O(4)-C(7)	۱/۲۳۱(۳)	N(1)-Cu(1)-O(1)	۸۰/۵۷(۱۰)
O(1)-C(1)	۱/۲۷۱(۳)	N(3)-Cu(1)-O(1)	۹۷/۴۹(۹)
O(2)-C(1)	۱/۲۲۹(۳)	C(1)-O(1)-Cu(1)	۱۱۴/۶۹(۱۹)



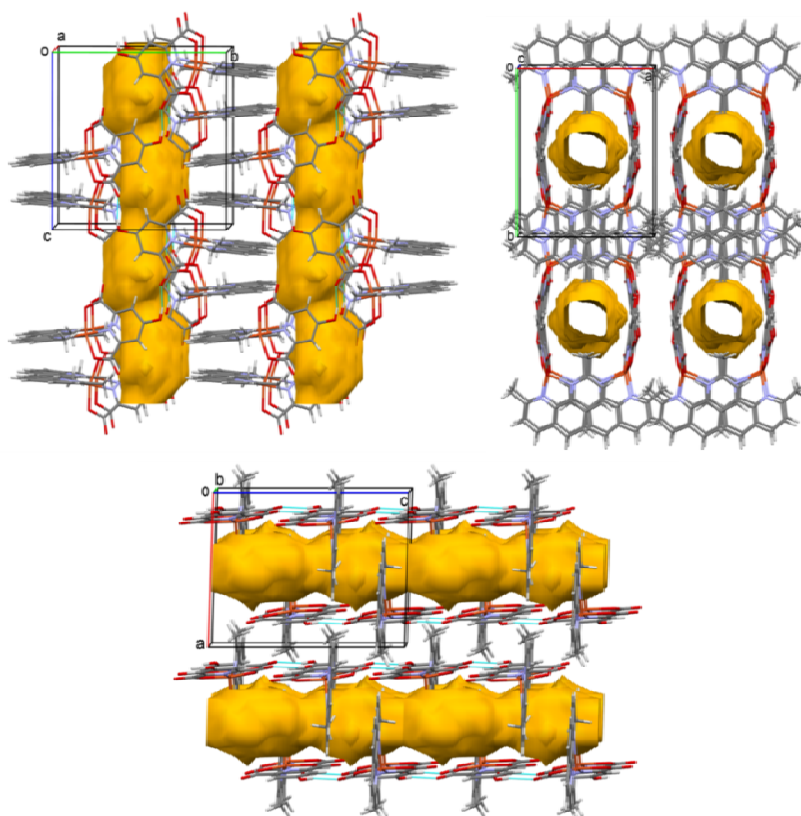
شکل ۲ نمایش تفاوت برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ در ترکیب‌های ۱ و ۲.



شکل ۳ ساختار انباشته‌ی ترکیب‌های ۱ و ۲.

تفاوت در برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیون، بین ترکیب‌های ۱ و ۲ و نیز تفاوت در تعداد مولکول‌های حلال سبب شده است که انباشتگی این دو چندریخت یکسان مشابه نباشد و منجر به

تشکیل ساختار انباشته‌ی با کانال‌های آب دوست شده است. این کانال‌ها در راستای سه محور بلور نگاری در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴ نمایش کانال‌های آب دوست در ساختار انباشته‌ی ترکیب ۲ در راستای سه محور بلورشناسی.

برداشت

ترکیب ابرمولکول ۲، $[Cu(hpydc)(DMP)] \cdot 5H_2O$ ، از روش انتقال پروتون تهیه و ساختار آن به روش بلورشناسی تعیین شده است. مقایسه ساختار این ترکیب و شبه چندریخت آن که تنها در تعداد مولکول‌های آب متفاوت است، نشان داد که برهم‌کنش‌های نا هم ارزی بین مولکولی و تعداد مولکول‌های حلال نقش بسزایی در انباشتگی ساختار مولکولی ایفا می‌کنند. به نحوی که ساختار بلوری ترکیب ابرمولکول ۲ دارای کانال‌های آب دوست است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب دقیق و اصلاح برهم‌کنش‌های بین مولکولی، یک ابزار قدرتمند برای طراحی پیکربندی‌های انعطاف‌پذیر و مهندسی بلور است.

مراجع

- Docherty, M. H. Charlton and D. Butter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, 677; (c) D. Buttar, M. H. Charlton, R. Docherty and J. Starbuck, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 763; (d) R. M. Vrcelj, E. E. A. Shepherd, C. S. Yoon, J. N. Sherwood and A. R. Kennedy, Cryst. Growth Des., 2002, 2, 609.
- [9] Desiraju G. R., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311; (b) D. Braga, Chem. Commun., 2003, 2751; (c) G. R. Desiraju and T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [10] Steiner T., Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 48.
- [11] Yui N., Supramolecular Design for Biological Applications, 2002, p320, CRC Press.
- [12] Soleimannejad J., Aghabozorg H., Manteghi F., Najafi S., Acta Cryst., 2009. E65, m761.
- [13] Soleimannejad J., Aghabozorg H., J. Attar Gharamaleki, Journal of Crystallography and Mineralogy, 2011, 19 (2), 35.
- [14] Bruker (1998). SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [15] Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor J., van de Streek and P. A. Wood, J. Appl. Cryst., 2008, 41, 466.
- [16] Spek L., Acta Cryst., 2015, C71, 9.
- A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 1349.
- [17] A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1984, 1349.
- [1] Zhang J. P., Lin Y. Y., Huang X. C., Chen X.-M., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 5495.
- [2] Masaoka S., Tanaka D., Nakanishi Y., Kitagawa S., Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 2530.
- [3] Blagden N., Davey R. J., Cryst. Growth Des., 2003, 3, 873.
- [4] Herstein F. H., Cryst. Growth Des., 2004, 4, 1419.
- [5] (a) T. L. Threlfall, Analyst, 1995, 120, 2435; (b) C. Bilton, J. A. K. Howard, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, G. R. Desiraju, F. H. Allen and C. C. Wilson, Chem. Commun., 1999, 1675.
- [6] Soleimannejad J., Esfandiar Nazarnia and H. Stoeckly-Evans, J. Mol. Struc., 2014, 1076, 620.
- [7] Zhang H. Y., Zhang Z. L., Ye K. Q., Zhang J. Y., Wang Y., Adv. Mater., 2006, 18, 2369.
- [8] (a) Kumar V. S. S., Pigge F. C., Rath N. P., Chem. Commun., 2003, 1554; (b) J. Starbuck, R.