

سنتر و تعیین ساختار بلوری چارچوب آلی فلزی نیکل با 2-استیل ایزونیکوتیل هیدرازون و مطالعات پایگاه داده های کریستالوگرافی کمبریج

قدرت محمودی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/3/29 تاریخ پذیرش: 1397/5/24)

چارچوب آلی فلزی از نیکل به همراه لیگاند شیف باز هیدرازونی با استفاده از یک روش یک مرحله ای برای سنتر و بلورگیری (روش شاخه جانبی) سنتر و مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز مادون قرمز به همراه آنالیز عنصری نشان دهنده تشکیل ترکیب مورد نظر بود. تعیین ساختار تک بلورهای تهیه شده به وسیله بوسیله بلور نگاری اشعه ایکس نشان دهنده ساختار هشت وجهی انحراف یافته اطراف اتم نیکل است، که یک اتم نیتروژن از حلقه پیریدینی و اتم نیتروژن دیگری از ائین متصل شده است که با اتصال اکسیژن آمیدی قشر کنوردیناسیون کامل شده است. بررسی داده های موجود در پایگاه کریستالوگرافی کمبریج نشان دهنده 12569 ترکیب گزارش شده با واحد NiN_6O_2 می باشد که حاکی از تمایل بیش از حد اتم نیکل به اتم نیتروژن می باشد. با توجه به وجود حلقه پیریدین به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی ساختار سه بعدی که داری منافذ خالی می باشد، حاصل میشود.

کلید واژه: پایگاه داده های کریستالوگرافی کمبریج، چارچوبهای آلی فلزی، لیگاند شیف باز هیدرازونی، مهندسی بلور

مقدمه

به صورت تجارتي در دسترس بودن و بدون هیچ گونه خالص سازی به کار برده شدند. طیفهای مادون قرمز با استفاده از دستگاه Bruker Tensor 27 FT-IR ثبت شده است. آنالیز عنصری با دستگاه Heraeus CHN-O- Rapid analyzer صورت گرفت.

ابتدا لیگاند با استفاده از تراکم 2-استیل پیریدین با 4-پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید در حلال اتانول که چند قطره اسید کلریدریک غلیظ هم اضافه شده بود تهیه شد و بعد از صاف کردن خشک گردید. داده های مربوط به طیف مادون قرمز لیگاند در زیر آمده است. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{NH})$ 3189, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1671, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1563 ترکیب مورد نظر 1 میلی مول معادل 0/240 گرم از لیگاند آلی را به همراه 1 میلی مول معادل 0/125 گرم از نیکل نیترات سه آبه را به آرامی در شاخه جانبی می ریزیم بطوری که دیواره شاخه جانبی به مواد اولیه آلوده نشود سپس متانول را به آرامی به آن اضافه شد و آن را در حمام روغن با دمای 60 درجه سانتی گراد قرار می دهیم، باید دقت کرد که شاخه جانبی ساکن باشد. کریستالهای قهوه ای رنگ مناسب برای پرتونگاری بعد از 7 روز در شاخه جانبی تشکیل می شوند که آنها را به آرامی جدا کرده با استون شستشو می دهیم و آنالیزهای لازم را انجام می دهیم، داده های مربوط به طیف مادون قرمز در زیر آمده است. yield 74%, Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{NiO}_2$: C, 58.13; H, 4.13; N, 20.86, Found: C, 57.50; H, 4.27; N, 21.09. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1590, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1497

ابتدا لیگاند با استفاده از تراکم 2-استیل پیریدین با 4-پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید در حلال اتانول که چند قطره اسید کلریدریک غلیظ هم اضافه شده بود تهیه شد و بعد از صاف کردن خشک گردید. داده های مربوط به طیف مادون قرمز لیگاند در زیر آمده است. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{NH})$ 3189, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1671, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1563 ترکیب مورد نظر 1 میلی مول معادل 0/240 گرم از لیگاند آلی را به همراه 1 میلی مول معادل 0/125 گرم از نیکل نیترات سه آبه را به آرامی در شاخه جانبی می ریزیم بطوری که دیواره شاخه جانبی به مواد اولیه آلوده نشود سپس متانول را به آرامی به آن اضافه شد و آن را در حمام روغن با دمای 60 درجه سانتی گراد قرار می دهیم، باید دقت کرد که

چارچوبهای آلی- فلزی دسته جدیدی از ترکیبات متخلخل هستند که ساختار آنها را می توان با استفاده صحیح از ترکیبات آلی مناسب و بکار گیری انواع مواد معدنی بهینه کرد [1]. بخاطر کاربردهای فراوان این دسته از ترکیبات تحقیقات در این زمینه از موضوعات رو به رشد بوده است [2-3]. از سال 2005 به بعد حدود 12000 ساختار چارچوب آلی- فلزی در پایگاه داده های کریستالوگرافی کمبریج گزارش شده است که دو برابر شدن این تعداد در هر 3.9 سال نشان از اهمیت موضوع دارد [4]. تحقیقات اخیر علاوه بر سنتر و طراحی این ترکیبات به کاربردهای آنها نیز می پردازد که از جمله این کاربردها می توان به نخیره سازی گاز هیدروژن، و جداسازی گاز متان و کاربرد کاتالستی آنها اشاره کرد [5-6]. برای یافتن چگونگی انجام این فرایندها توسط چارچوبهای آلی - فلزی مطالعات گسترده ای در حال انجام است [7-10]. در کارهای قبلی با استفاده از نمکهای فلزات سرب به همراه هالیدها و اکسی آنیونها به عنوان یون همراه [11-13]، فلز منگنز به همراه آنیون آزید به عنوان لیگاند کمکی [14] و فلز روی در کنار آنیونهای مختلف [15] به همراه لیگاند شیف باز 2-استیل ایزونیکوتیل هیدرازون پلیمرهای کنوردیناسیونی از سرب و منگنز تشکیل شد. هنگام استفاده از فلز روی فقط کمپلکسهای روی را تشکیل میدهد که این امر نشانگر اثر فلز مرکزی بر روی ساختارهای نهایی است، برای بررسی بیشتر در این کار پژوهشی فلز نیکل به کار برده شده است.

بخش تجربی

تهیه لیگاند شیف باز 2-استیل ایزونیکوتیل هیدرازون: لیگاند گزارش شده در اینجا مطابق با روش گزارش شده در کارهای قبلی [14] با استفاده از مواد اولیه در شرایط آزمایشگاهی با بازده بالا تهیه شده است، در حالی که بقیه مواد مصرفی اعم از حلال و نمکهای مورد استفاده

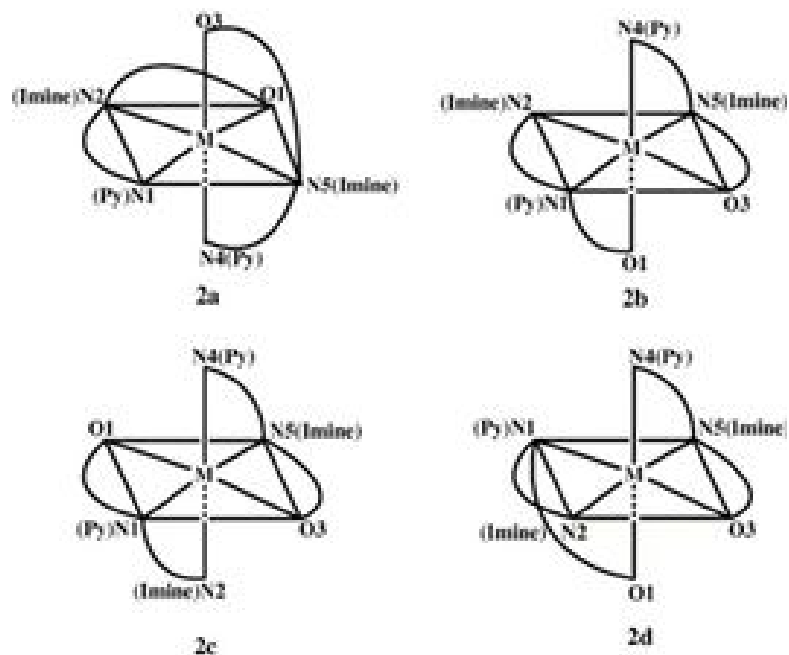
جدول 1. داده های کریستالوگرافی چارچوب آلی فلزی نیکل

Chemical formula	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O ₂ Ni
Formula mass	537.21
Crystal system	Orthorhombic
<i>a</i> (Å)	12.191(2)
<i>b</i> (Å)	20.798(4)
<i>c</i> (Å)	9.290(2)
α°	90
β°	90
γ°	90
<i>V</i> (Å ³)	2355.5(8)
λ (Å)	0.71073
<i>Z</i>	4
T (K)	293 (2)
μ (mm ⁻¹)	0.867
<i>F</i> (000)	1112
<i>h/k/l</i>	-14/15, -25/25, -11/11
Reflections collected	9028
Independent reflections	2317
Data/restraints/parameters	2317/1/169
<i>R</i> _{int}	0.034
Final <i>R</i> 1 values [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0247
Final w <i>R</i> (<i>F</i> ²) values [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0549
Final <i>R</i> 1 values (all data)	0.0379
Final w <i>R</i> (<i>F</i> ²) values (all data)	0.0579
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.924
Largest peak and hole (eÅ ⁻³)	-0.38 and 0.18

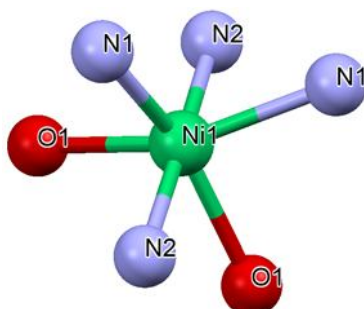
نتایج و توصیف ساختار بلوری چارچوب آلی فلزی

داده های بلورشناسی (جدول 1) حاکی از آن است که ترکیب تهیه شده در سیستم بلوری ارتورومبیک با گروه فضائی *Aba2* و *Z* = 4 متبلور شده است. در شرایط واکنش ذکر شده لیگاند آلی با توجه به دارا بودن دو فرم انولی و کتونی به صورت انولی در آمده و در واقع به صورت یک آنیون عمل کرده است بطوری که دو تا لیگاند به اتم نیکل کوئوردینه شده و عدد کوئوردیناسیون 6 را برای اتم نیکل بوجود آورده است. این لیگاند از

شاخه جانبی ساکن باشد. کریستالهای قهوه ای رنگ مناسب برای پرتونگاری بعد از 7 روز در شاخه جانبی تشکیل می شوند که آنها را به آرامی جدا کرده با استون شستشو می دهیم و آنالیزهای لازم را انجام می دهیم، داده های مربوط به طیف مادون قرمز در زیر آمده است. yield 74%, Anal. Calcd. for C₂₆H₂₂N₈NiO₂: C, 58.13; H, 4.13; N, 20.86, Found: C, 57.50; H, 4.27; N, 21.09. IR (KBr) .cm⁻¹: ν (C=O) 1590, ν (C=N) 1497



شکل 1. تعداد ایزومرهای مورد انتظار از نظر تئوری برای آرایش NiN_4O_2 .



شکل 2. قشر کنوردیناسیونی اطراف نیکل.



شکل 3. ساختار چارچوب آلی-فلزی نیکل.

جدول 2. داده های طول پیوند در چارچوب آلی فلزی نیکل

Ni1-N1	2.1028(19)
Ni1-O1	2.1027(16)
Ni1-N2	1.9908(16)

نیکل به تشکیل پیوند با نیتروژن حلقه پیریدینی بیشتر از نیتروژن ایمینی هست. همچنین بکارگیری لیگاند آلی آنیونی باعث عدم حضور آنیون همراه در ساختار بلوری می شود که این میتواند در تهیه چارچوبهای آلی فلزی قابلیت تخلل ایجاد کند.

منابع و مراجع

- 1) O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Nature 423 (2003) 705.
- 2) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, Nature 402 (1999) 276.
- 3) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469.
- 4) N.W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 176.
- 5) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre', J. Mater. Chem. 16 (2006) 626.
- 6) D.J. Collins, H. Zhou, J. Mater. Chem. 17 (2007) 3154.
- 7) Z. Wang, S.M. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 12368.
- 8) S.S. Kaye, J.R. Long, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 806.
- 9) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem., Int. Ed. 43 (2004) 2334.
- 10) ConQuest Version 1.19, Copyright CCDC, 2017.
- 11) G. Mahmoudi, A. Bauza, M. Amini, E. Molins, J.T. Mague, A. Frontera, Dalton Transactions 45 (2016) 10708.
- 12) G. Mahmoudi, A.V. Gurbanov, S. Rodríguez-Hermida, R. Carballo, M. Amini, A. Bacchi, M.P. Mitoraj, F. Sagan, M. Kukułka, D.A. Safin, Inorg. Chem. 56 (2017) 9391.
- 13) M.S. Gargari, V. Stilinovic, A. Bauza, A. Frontera, P. McArdle, D. Van Derveer, S.W. Ng, G. Mahmoudi, Chem.-a European J. 21 (2015) 17951.
- 14) F.A. Afkhami, A.A. Khandar, G. Mahmoudi, W. Maniukiewicz, J. Lipkowski, J.M. White, R. Waterman, S. Garcia-Granda, E. Zangrando, A. Bauza, A. Frontera, Synthesis, Cryst. Eng. Comm. 18 (2016) 4587.
- 15) G. Mahmoudi, H. Chowdhury, S.E. Lofland, B.K. Ghosh, A.M. Kirillov, J. Coordination Chem. 70 (2017) 1973.

طریق N-پیریدینی، N-ایمینی و O-آمیدی به فلز مرکزی کوئوردینه شده است. از نظر تئوری چهار ایزومر ساختاری می توان برای این ترکیب متصور شد که در شکل 1 بصورت شماتیک نشان داده شده است. قشر کنوردیناسیون اطراف اتم نیکل در شکل 2 نشان داده شده است که نیتروژن های پیریدینی نسبت به هم سیس و نیتروژنهای ایمینی نسبت به هم ترانس می باشند در حالی که اکسیژنها نسبت به هم سیس هستند. بررسی دقیقتر شکل 2 نشان می دهد که ایزومر 2d در این ساختار نمایان شده است که نشان دهنده پایداری این ایزومر نسبت به بقیه ایزومرها می باشد.

ساختار چارچوب آلی فلزی نیکل تهیه شده در در شکل 3 نشان دهنده اتصال سه گانه لیگاند از N1، N2 و O1 به اتم مرکزی نیکل می باشد که تشکیل چهار حلقه پنج ضلعی اطراف نیکل باعث ایجاد بستری مناسب و پایدار جهت ایجاد اسکلت اصلی چارچوب آلی فلزی است. لیگاند بکار رفته در این کار پژوهشی (2-استیل ایزونیکوتیل هیدرازون) دارای دو حلقه پیریدین در ساختار خود می باشد که می تواند به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی باشند، علاوه بر این حلقه های آروماتیک 5 و 6 ضلعی موجود در ساختار میتوانند در برهمکنشهای بین مولکولی برای پایداری شرکت کنند.

مطالعات پایگاه داده های کریستالوگرافی کمبریج با استفاده از نرم افزار ConQuest 1.22 نشان می دهد که طول پیوند نیتروژن با نیکل زمانی که نیتروژن از حلقه پیریدین متصل شده است در گستره 2/20-1/80 آنگسترم می باشد در حالی که اگر نیتروژن ایمینی متصل باشد طول پیوند در گستره 2/40-1/60 آنگسترم خواهد بود. زمانی که اتم اکسیژن به نیکل متصل باشد مطالعات نشان می دهد که طول پیوند اکسیژن با نیکل در گستره 2/70-1/75 آنگسترم خواهد بود. طول پیوندهای نیکل با اتمهای اکسیژن و نیتروژن در جدول 2 آورده شده است که در تطابق کامل با داده های گزارش شده است.

بررسی ساختارهای قبلی گزارش شده با استفاده از لیگاند شیف باز 2-استیل ایزونیکوتیل هیدرازون به عنوان ترکیب آلی نشان می دهد که با توجه به ثابت بودن اتمهای اتصال یافته و تغییر فلز مرکزی هر چه اندازه فلز بزرگتر باشد ساختارهای گسترده تری می توان تهیه کرد که بعلت اتصال اتمهای بیشتر از لیگاند آلی می باشد.

نتیجه گیری

با انتخاب صحیح لیگاند آلی و مرکز فلزی مناسب میتوان چارچوبهای آلی فلزی با ساختارهای جالب توجه تهیه کرد. لیگاند آلی بکار رفته در این کار پژوهشی دارای دو حلقه پیریدین به همراه پیوندهای C=O و C=N که میتوانند به مرکز فلزی متصل شوند، علاوه بر گروههای ذکر شده گروه عاملی N-H میتواند با از دست دادن هیدروژنی باعث تشکیل لیگاند آنیونی شود که این عمل به نوع فلز مرکزی وابسته است و مطابق یافته های قبلی در مورد فلزات سرب، منگنز و یا روی لیگاند آلی به صورت خنثی در ساختار قرار می گرفت در حالی که هنگام استفاده از نیکل به عنوان فلز مرکزی نه تنها لیگاند به صورت آنیونی وارد ساختار شده بلکه در اطراف نیکل تعداد لیگاند دو برابر سایر ترکیبات گزارش شده است. در ضمن بررسی داده های بلورنگاری نشان می دهد که مطابق نتایج حاصل از این پژوهش و مقایسه آن با داده های گزارش شده، تمایل اتم