ساختار بلوری و محاسبه انرژی برهمکنش های بین مولکولی در لیگاند شیفباز – N',N-بیس (۴-یدو بنزیلیدین) اتان-۱و۲-دی آمین

رضا کیا*، سهیل محمودی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۳ تاریخ تصحیح:۹۷/۰۹/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۰

چکیدہ

یک لیگاند شیفباز بالقوه دودندانهای جدید از واکنش تراکمی بین اتیلن دیآمین و ۴–یدو بنزآلدئید سنتز شد. ساختار بلوری ترکیب بوسیله پراش تک بلور اشعه X مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که ترکیب مربوطه در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی P2₁/n متبلور میشود. در ساختار بلوری مولکول شیفباز در موقعیت ویژه قرار گرفته که در آن مرکز تقارن وسط پیوند C–C قسمت دیآمین قرار دارد. با استفاده از محاسبات نظری میزان انرژی برهمکنشهای برون مولکولی واحدهای مولکولی در ساختار بلوری نیز بدست آمدند.

كلمات كليدى: ساختار بلورى، شيفباز، محاسبات نظرى.

ا-مقدمه

شیفبازها یکی از مرسومترین لیگاندهای کئوردیناسیونی در زمینه شیمی کئوردیناسیون هستند. تمایل زیادی در سالهای اخیر و گذشته در مورد لیگاندهای شیفباز بوده که بخاطر کاربرد گسترده این ترکیبات در زمینه بیوشیمی، سنتز و شیمی کاتالیزوری بوده است [۱–۷]. تعداد بسیار زیادی از کمپلکسهای شیفباز از نظر ساختاری تعیین شدهاند اما در مقایسه با سایر کمپلکسها ساختار بلوری گزارش شده برای لیگاندهای شیفباز کمتر است. لیگاندهای شیفباز میتوانند طوری طراحی شوند که چند دندانه باشند و این دندانهها برای اتصال به یونهای فلزی برای تشکیل کمپلکسهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند و همچنین با دارا بودن مکان کئوردیناسیون خالی در کمپلکس مربوطه فعالیت کاتالیزوری و آنزیمی نیز از خود نشان میدهند [۸–۹]. حلقههای آروماتیک که عموماً در طراحی ساختار شیفبازها بکار میروند امکان ایجاد موقعیت متفاوت و متنوعی از انواع گروههای عاملی را فراهم می سازند.

این تفاوت و گوناگونی در وارد کردن گروههای عاملی امکان ایجاد کاربردهای فراوان و متفاوت را برای لیگاندها و کمپلکسهای شیفباز فراهم میکند [۱۰–۱۳]. ترکیب شیفباز سنتز شده، مشابه ۷٬٫۸-بیس(۴-کلرو بنزیلیدین)-۱و۲-اتیلن دیآمین و -۱۵ ۷٫٫۷بیس(۴-برمو بنزیلیدین)-۱و۲-اتیلن دیآمین است با این تفاوت که در موقعیت پارا حلقه بنزن گروه یدو وجود دارد [۱۹-

[.] **نویسنده مسئوول:** استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲-روش تجربی

۲-۱– مواد شیمیایی و دستگاهها

۲-۲- محاسبات نظری

برای بهینه کردن ساختار، بدست آوردن فرکانس ارتعاشی و ساختار الکترونی محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) با استفاده از نرم افزار Gaussian09 انجام شد. محاسبه فرکانس بعد از بهینه سازی ساختاری این اطمینان را بدست داد که ساختار محاسبه شده، ساختار واقعی مولکول با حداقل انرژی است. ساختار با استفاده از روش B3LYP با مجموعه پایه def2-TZVP برای اتم های C، H، C بهینه شدند.

محاسبات انژی برهمکنشهای برون مولکولی با استفاده از برنامه Gaussian09 با استفاده از سطح تئوری -BP86 کا محاسبات انژی برهمکنشهای برون مولکولی با استفاده از برنامه Grimme با استفاده از سطح تئوری پراکندگی D3/def2-TZVP موجود برای پراکندگی (D3)استفاده شد. از مختصات کریستالوگرافی به عنوان تقریبی اولیه برای تجزیه و تحلیل نظری از برهمکنشهای غیر کووالانسی مشاهده شده در حالت جامد استفاده شد. این روش قبلا با موفقیت برای ارزیابی برهمکنشهای مشابه مورد استفاده قرار گرفته مشاهده شده در حالت جامد استفاده شده مورد استفاده قرار گرفته مشاهده شده در حالت جامد استفاده شد. این روش قبلا با موفقیت برای ارزیابی برهمکنشهای مشابه مورد استفاده قرار گرفته شده است [۶۵-۱۹]. انرژیهای برهمکنشها با محاسبه تفاوت بین انرژی مونومرهای جدا شده و جمعآوری آنها محاسبه شد.

انرژی های متقابل برای خطای انطباق مجموعه پایه (Superposition Set Basis Error (BSSE با استفاده از روش counterpoise اصلاح شدند [۲۰].

۲-۳- تهیه لیگاند شیفباز

۱ میلیمول از محلول اتانولی اتیلن دیآمین به ۲ میلیمول از ترکیب ۴-یدو بنزآلدئید در اتانول اضافه شد و محلول به مدت ۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. با تبخیر آهسته کریستالهای سفید سوزنی از مخلوط جدا شدند.

۳- بلورشناسی لیگاند شیفباز با پراش پرتو ایکس

دیاگرام ارتپ ترکیب در شکل ۱ نشان داده شدهاست. اطلاعات بلوری و پالایش ساختار در جدول ۱ و طول پیوندها و زوایای انتخابی در جدول ۲ آمدهاست. ساختار بلوری لیگاند شیفباز با دستگاه Cryojet آکسفورد دارای تابش X مولیبدن در دمای ۱۵۰ کلوین مورد مطالعه قرار گرفت. واحد بیتقارن لیگاند دارای نصف مولکول است که در آن مرکز تقارن در وسط پیوند C-C قسمت اتیلن دیآمین قرار گرفته است.



شکل ۱. شکل ORTEP لیگاند شیفباز با احتمال ۴۰٪ برای بیضی گونها و شماره اتمها. کد تقارنی برای پسوند x+2, -y+1, - A z+1

اتم ید در لیگاند مربوطه دارای بینظمی موقعیتی در موقعیت ۲و۴ روی حلقه بنزن با فاکتور اشغال مکانی (1)0.143(0/(0.143) پالایش شد. تعداد واحد فرمولی کمپلکس در سلول واحد ۲ است. با توجه و وجود مرکز تقارن بین پیوند C–C زاویه دو وجهی بین دو حلقه آریل در لیگاند صفر است که حاکی از این است که ۲ حلقه به موازات یکدیگر در دو جهت مختلف قرار دارند. انباشتگی مولکول در حالت جامد بوسیله پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی ۲۰۰۸–C و ۲۰۰۱ – C پایدار شدهاند. پیوندهای انباشتگی مولکول در حالت جامد بوسیله پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی معنال می و از این است که ۲ حلقه به موازات یکدیگر در دو جهت مختلف قرار دارند. انباشتگی مولکول در حالت جامد بوسیله پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی ۲۰۰۸ – C و ۲۰۰۰۱ – C پایدار شدهاند. پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی میشوند که به موازات لبههای d و c در سلول واحد می شوند. از سوی دیگر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ضعیف از نوع ۲۰۰۰۱ – C باعث شدند که مولکول ها به صورت واحد می شوند. از سوی دیگر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ضعیف از نوع ۲۰۰۰۲ – C باعث شدند که مولکول ها به صورت دی شوند. از سوی دیگر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ضعیف از نوع ۲۰۰۰۲ – C باعث شدند که مولکول ها به صورت زنجیر خطی و به صورت دی مری به موازات صفحه مله رشد کند. انباشتگی ترکیب در شکل ۲ نشان داده شده است.

Empirical formula	$C_{16}H_{14}N_2I_2$		
Formula mass	488.09		
Crystal size (mm)	$0.03 \times 0.07 \times 0.91$		
Colour	colourless		
Crystal system	monoclinic		
Space group	$P2_{1}/n$		
$\theta_{\max}(\circ)$	35.3		
a (Å)	4.2550(2)		
$b(\mathbf{A})$	14.6864(6)		
c (Å)	12.5449(5)		
β(°)	95.127(3)		
$V(Å^3)$	780.80(6)		
Ζ	2		
$D_{calc} (Mg/m^3)$	2.076		
$\mu (mm^{-1})$	4.019		
F (000)	460		
Index ranges	$-6 \le h \le 6$		
	$-19 \le k \le 23$		
	$-18 \le l \le 20$		
No. of measured reflns.	12725		
No. of independent reflns./R _{int}	3480/0.038		
No. of observed			
reflns. I > $2\sigma(I)$	2298		
No. of parameters	101		
Goodness-of-fit (GOF)	1.04		
R ₁ (observed data)	0.0422		
wR ₂ (all data)	0.1264		

;	شىفىا	لىگاند	انتخاب	ز واپای	۵	. ىيەندھا	طما	.7	حده
1	• ••	••	<u>.</u>	<u> </u>	1	J	~	- C	

Bond lengths (Å)	
C(8) - N(1)	1.464(4)
C(7)–N(1)	1.270(4)
C(6)–C(7)	1.470(4)
C(3)–I(1)	1.954(3)
Bond angles (°)	
C(7)-N(1)-C(8)	116.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	124.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	122.1(2)



شکل ۲. انباشتگی لیگاند شیف باز بوسیله برهمکنش های برون مولکولی C-H···N برای تشکیل یک لایه به موازات صفحه bc.

۴- نتایج محاسبات نظری

به منظور تعیین اهمیت برهمکنشهای موثر برون مولکولی در انباشتگی مولکول در حالت جامد از طریق محاسبات نظری انرژی برهمکنش پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی موثر از نوع H···N – C و H···H – C در ساختار بلوری با استفاده از نرم افزار گوسین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بررسیها نشان داد که انرژی برهمکنش از نوع H···N – C معادل 6.23 kcal/mol و انرژی برهمکنش از نوع H···H – C به میزان اید اید انرژی برهمکنش از نوع kcal/mol معادل مولکولی برای انباشتگی مولکولها در حالت جامد برهمکنش های H···N – C موثرتر هستند چون دارای انرژی برهمکنش مطلوب تر و موثرتری هستند. مدل تئوری برهمکش های بین مولکولی به صورت دی مری در شکل ۳ نشان داده شدهاند. برای مدل سازی ابتدا از ساختار اشعه



-9/17 kcal/mol

- Y/AY kcal/mol

شکل ۳. برهمکنش های بین مولکولی دیمری حاصل از ساختار پرتو ایکس برای تعیین انرژی برهمکنش های برون مولکولی.

۵- اطلاعات تکمیلی

ترکیب با شماره ۱۸۴۸۸۰۹ در مرکز دادههای بلورنگاری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این ترکیب در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. قابل دسترس میباشد.

۶- نتیجه گیری

با استفاده از آزمایش پراش پرتو ایکس و مطالعه برهمکنشهای برون مولکولی برای تولید دیمرهای برهمکنش کننده بر اساس ساختار بلوری و همچنین با استفاده از محاسبات نظری برای برهمکنشهای موثر در ساختار حالت جامد مشخص شد که برهمکنش برون مولکولی H۰۰۰N -C برهمکنش غالب ساختار در انباشتکی مولکولها در ساختار بلوری است.

۷- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف صمیمانه تشکر می نمایند.

۸- مراجع

- [1] R. Kia, V. Mirkhani, S. Harkema, G. J. Van Hummel, Inorg. Chim. Acta. 360 (2007) 3369.
- [2] R. Kia, V. Mirkhani, A. Kalman, A. Deak, Polyhedron. 26 (2007) 1117.

[3] M. H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R.W. Harrington, W. Clegg, *Anal. Sci. X-Ray Struct. Anal. Online.* **23** (2007) x47.

[4] M. Amirnaser. S. Meghdadi, K. J. Schenk, S. Dehghanpour, Helv. Chem. Acta. 85 (2002) 2807.

[5] S. Pal, A. K. Barik, S. Gupta, A. Hazra, S. K. Kar, S.-M. Peng, G.-H. Lee, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Ribas, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3880.

[6] B. Hou, N. Friedman, S. Ruhman, M. Sheves, M. Ottolenghi, Phys. Chem. 105 (2001) 7042.

[7] S. Ren, R. Wang, K. Komatsu, P. Bonaz-Krause, Y. Zyrianov, C.K. McKenna, C. Csipke, Z. A Tokes, E. J. Lien, *J. Med. Chem.* **45** (2002) 410.

[8] R. Drozdzak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **347** (2005) 1721.

[9] J. Zhang, Y. Tang, J.Q. Xie, J.-Z. Li, W. Zeng, C.W. Hu, J. Serb. Chem. Soc. 70 (2005) 1137.

[10] R. R. Coombs, M. K. Blacquiere, J.C. Smith, S.J. Neilsen, Y. S. Uh, J. B. Gilbert, L. J. Leger, H. Zhang, A. M. Irving, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, A. Decken, F. J. Baerlocher, *Transition Met. Chem.* **30** (2005) 411.

[11] F. Kandemirli, N. Shevets, V. Kovalishyn, A. Dimoglo, J. Mol. Graph. Modell. 25 (2005) 30.

[12] M. R. Ganjali, A. Tamaddoun, P. Norouzi, M. Adib, Sens. Actuators B. 120 (2006) 194.

[13] K. Kassim, H. Bahrom, B.M. Yamin, Acta Cryst. E62 (2006) 03521.

[14] H.-K. Fun, V. Mirkhani, R. Kia, A.R. Vartooni, Acta Cryst. E64 (2008) 01374.

[15] H. Bahron, K. Kassim, S.H. Rashid, H.-K. Fun, S. Chantrapromma, Acta Cryst. E63 (2007) 0558.

[16] A. Bauza, A. Terron, M. Barcelo-Oliver, A. Garcia-Raso, A. Frontera, *Inorg. Chim. Acta* **452** (2016) 244.

[17] D. Sadhukhan, M. Maiti, G. Pilet, A. Bauza, A. Frontera, Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **11** (2015) 1958-1972.

[18] M. Mirzaei, H. Eshtagh-Hosseini, Z. Bolouri, A. Esmaeilzadeh, A. Hassanpoor, A. Bauza, P. Ballester, M. Barcelo-Oliver, J.T. Mague, B. Notash, A. Frontera, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 1351.

[19] P. Chkraborty, S. Mondal, A. Bauza, A. Frontera, C. Massera, D. Das, *Crys. Eng. Comm.* 17 (2015) 4680.

[20] S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.