

تهیه و تعیین ساختار بلوری شبه چندریخت کمپلکس نیکل حاوی لیگاند ماکروسیکل شیف باز، $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ، در دمای پایین، و محاسبه‌ی تاثیر تغییر هالوژن بر روی

قطبش پذیری و فراقطبش پذیری

سید امیر زارعی*

استادیار گروه شیمی، واحد سنندج، دانشگاه آزاد اسلامی، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۱/۲۴ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۱۲

چکیده

ساختار تک بلور کمپلکس $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (۲)، (محصول واکنش تراکمی بازروانی ۲-۳-۲-فورمیل فنوکسی)-۲-هیدروکسی پروپوکسی) بنزآلدئید و (۳-دی‌آمینو-۲-پروپانول در حضور کلرید نیکل شش‌آبه در حلال متانول)، با استفاده از پراش پرتو X تعیین شد. محیط کوئوردیناسیون اطراف یون نیکل (II)، هشت وجهی واپیچیده است که توسط دو نیتروژن ایمینی، دو اکسیژن اتری و یک اکسیژن الکی ماکروسیکل و همچنین یک آنیون کلرید ایجاد می‌شود. این کمپلکس شبه چندریخت کمپلکس گزارش شده $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (۱) [۱] است. در واحد بی‌تقارن هر دو ترکیب، دو مولکول $[\text{NiLCl}]\text{Cl}$ همراه با مولکول‌های آب شبکه وجود دارد، با این تفاوت که واحد بی‌تقارن ترکیب (۱) حاوی یک و نیم مولکول آب است در حالی که واحد بی‌تقارن ترکیب (۲) حاوی دو مولکول آب است. ساختارهای کمپلکس (۲) و کمپلکس‌های مشابه آن با تغییر کلر به برم و ید، به روش DFT در سطح تئوری B3LYP با استفاده از تابع پایه LANL2DZ برای نیکل و هالوژن، و تابع پایه 6-31G(d,p) برای عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن بهینه شدند که پارامترهای هندسی محاسباتی توافق خوبی با داده‌های تجربی نظیر، نشان می‌دهند. بر پایه‌ی ساختارهای بهینه شده، قطبش-پذیری و فراقطبش‌پذیری این سه ترکیب در همان سطح تئوری جهت پیش‌گویی رفتار نوری غیرخطی آنها محاسبه شد که منعکس کننده بزرگی قابل توجه خاصیت نوری غیرخطی آنها نسبت به اوره می‌باشد که با شعاع هالوژن نسبت مستقیم دارد.

کلمات کلیدی: ماکروسیکل، شیف‌باز، ساختار بلوری، نیکل، شبه چندریخت، خاصیت نوری غیرخطی.

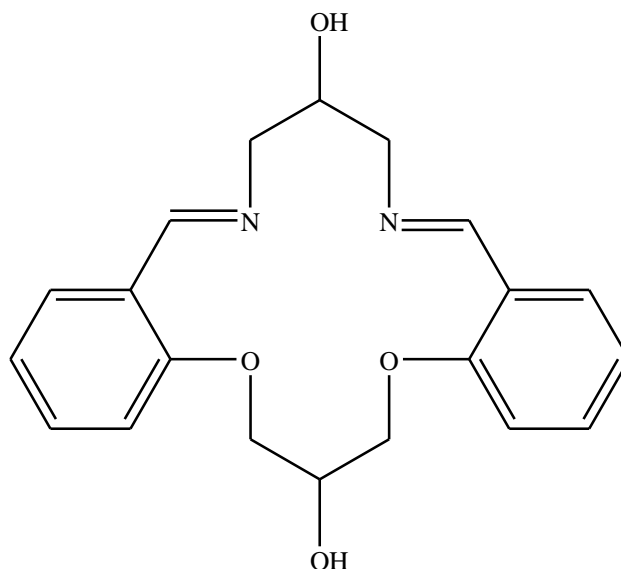
۱- مقدمه

سهولت تهیه ترکیبات شیف‌باز همراه با ویژگی‌های قابل تنظیم الکترونی و فضایی آنها بخاطر تنوع ساختاری پیش‌ماده‌های آمینی و آلدئیدی مورد نیاز، این ترکیبات را در مرکز توجه تحقیقات وسیعی در شیمی و علم مواد قرار داده است [۲،۳]. لیگاند‌های ماکروسیکل شیف‌باز، به عنوان محصول واکنش تراکمی یک دی‌آلدئید و یک دی‌آمین، از جمله ترکیبات مورد علاقه شیمی‌دان‌های کوئوردیناسیون می‌باشند [۴]. این ترکیبات و کمپلکس‌های آنها، به عنوان عوامل موثر در زمینه‌های متنوعی نظیر: استخراج فلزات [۵]، ضد سرطان [۶]، طراحی دارو [۷]، کاتالیزگر [۸]، حسگرهای شیمیایی [۹]، مغناطیس [۱۰]، مهندسی بلور [۱۱] و رفتار نوری غیرخطی [۱۲] به کار رفته‌اند.

توسعه مواد دارای خواص نوری غیرخطی، بخاطر کاربردهای تکنولوژیکی آنها در طراحی و ساخت ابزارهای نوری و فوتونیکی جهت پردازش و انتقال داده‌ها، توجه زیادی به خود اختصاص داده است [۱۳]. شیفبازها بخاطر سهولت تهیه و ویژگی‌های ساختاری و الکترونی قابل تنظیم، به عنوان یکی از کاندیداهای آلی قابل توجه در ساخت این نوع مواد هستند [۱۴]. خواص نوری غیرخطی کمپلکس‌های شیفباز در مقایسه با شیفبازهای آزاد افزایش قابل توجهی دارند که از تغییرات سطوح انرژی الکترونی ناشی از حضور فلز نشات می‌گیرند [۱۵]. بر این اساس معرفی کمپلکس‌های جدید شیفباز، امکان دستیابی به ترکیبات دارای خواص نوری غیرخطی منحصر بفرد را فراهم می‌کند. از آنجا که اندازه‌گیری خاصیت نوری غیرخطی ترکیبات، با محدودیت‌های دستگاهی مواجه است، استفاده از روش‌های محاسباتی شیمی کوانتومی می‌تواند ضمن رفع این معضل، این خواص را با دقت قابل قبولی ارزیابی کند.

در مهندسی بلور و شیمی سوپرامولکول، نقش نیروهای بین مولکولی نظیر پیوندهای هیدروژنی و تاثیر آنها بر انباشتگی ساختارهای مولکولی اهمیت بسزایی دارد [۱۶]. انگیزه اصلی مطالعه وسیع ساختارهای سوپرامولکولی در چندین دهه‌ی گذشته، مربوط به تلاش برای فهم عملکرد برهم‌کنش‌های اساسی تشخیص مولکولی در عرصه‌های شیمی و زیست‌شناسی و همچنین بررسی پتانسیل تاثیرگذاری این برهم‌کنش‌ها در زمینه‌ی تکنولوژی نظیر مواد مغناطیسی می‌باشد [۱۷، ۱۸]. شایان ذکر است که لیگاندهای ماکروسیکل و کمپلکس‌های آنها در زمره ترکیبات مورد علاقه شیمی سوپرامولکول بوده است [۱۸]. یکی از جنبه‌های مهم شیمی سوپرامولکول، ایزومری است که در شناخت رابطه‌ی خصوصیت حالت جامد یک نوع مولکول و انباشتگی بلوری آن مورد توجه است [۱۹].

در پژوهش حاضر، ساختار کمپلکس $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (۲)، به‌عنوان شبه‌چندریخت کمپلکس $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (۱) [۱]، همراه با مقایسه آنها گزارش می‌شود. همچنین، پس از بهینه‌سازی ساختار ترکیبات $[\text{NiLX}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) به روش DFT در سطح تئوری B3LYP با استفاده از تابع پایه LANL2DZ برای نیکل و هالوژن، و تابع پایه 6-31G(d,p) برای عناصر کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن، خواص نوری غیرخطی آنها ارزیابی می‌شود. ساختار ماکروسیکل شیفباز L در شمای ۱ آورده شده است.



شمای ۱- ساختار ماکروسیکل شیفباز L

۲- روش کار

۲-۱- آماده سازی و دستگاهها

همه واکنشگرها از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. داده‌های پراش پرتو X تک بلور کمپلکس $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ با استفاده از بلورنگار Bruker SMART (پرتو $k\alpha$ مولیبدن) در دمای ۱۰۰ درجه‌ی کلونین جمع‌آوری شدند. حل ساختار بلور با استفاده از "روش مستقیم" انجام شده و اصلاح ساختار به وسیله‌ی روش حداقل مربعات کامل ماتریس کامل بر پایه‌ی F^2 با SHELXTL انجام شد [۲۰]. تصاویر مورد بحث با استفاده از نرم‌افزار مرکوری به دست آمدند [۲۱].

۲-۲- جزئیات محاسبات

محاسبات DFT جهت بهینه‌سازی ساختار هندسی کمپلکس‌های $[\text{NiLCl}]\text{Cl}$ ، $[\text{NiLBr}]\text{Br}$ و $[\text{NiLI}]\text{I}$ در فاز گازی با استفاده از نرم‌افزار GAUSSIAN09 [۲۲] در سطح تئوری B3LYP با بکارگیری مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) برای اتم‌های هیدروژن، کربن، نیتروژن و اکسیژن، و همچنین مجموعه پایه‌ی LANL2DZ برای نیکل و هالوژن اجرا شدند. پارامترهای قطبش‌پذیری و فراقطبش‌پذیری هر سه ترکیب به روش FF در همان سطح تئوری تعیین شدند [۲۳].

۲-۳- روش تهیه

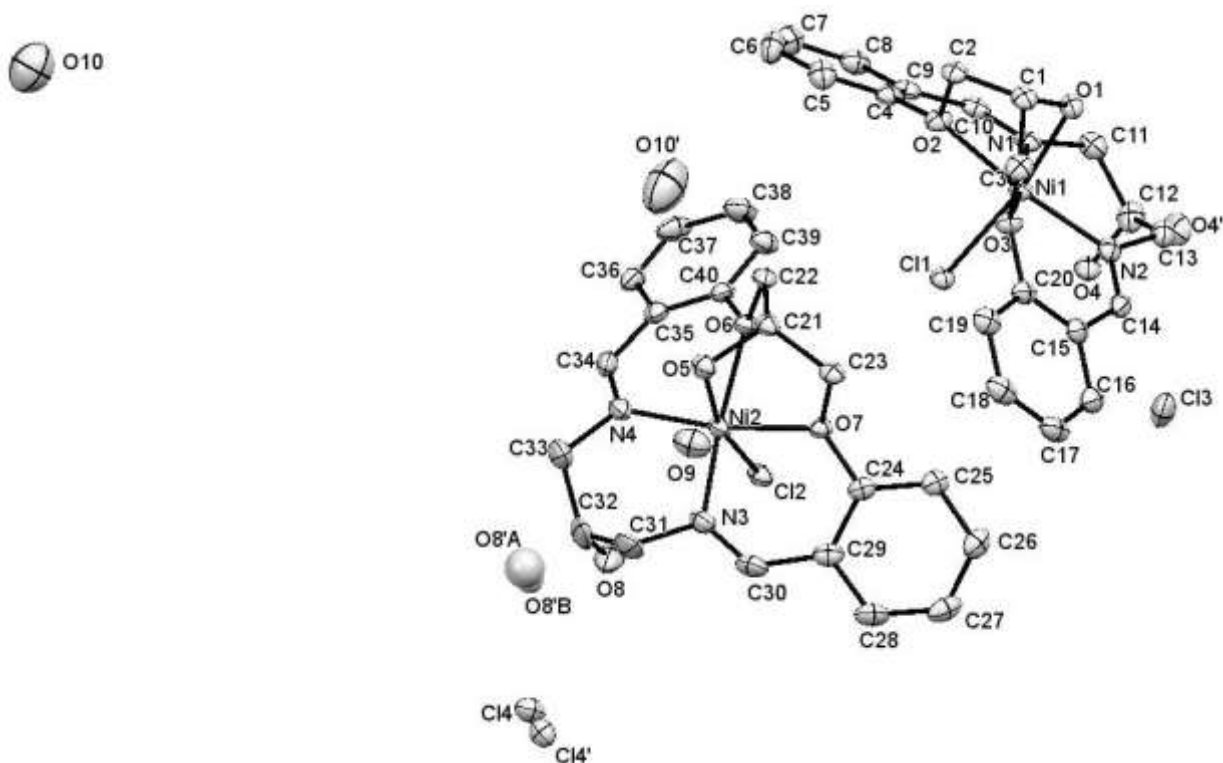
ماکروسیکل شیفباز L مشابه روش گزارش شده‌ی مرجع [۱] تهیه شد. جهت تهیه کمپلکس (۲)، پس از افزایش آهسته‌ی ۵ میلی‌لیتر متانول حاوی ۱ میلی‌مول کلرید نیکل شش آبه (معادل ۰/۲۳۷۷ گرم) به ۳۰ میلی‌لیتر متانول حاوی ۱ میلی‌مول

ماکروسیکل L (معادل ۰/۳۵۴۲ گرم)، مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت بازروانی شد. پس از سرد شدن و صاف کردن مخلوط واکنش، تک بلورهای مناسب به رنگ آبی روشن از تبخیر آهسته حلال در یخچال به دست آمدند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی ساختار $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (۲)

واحد بی تقارن ترکیب (۲) مشابه ترکیب (۱) [۱]، شامل دو کاتیون کمپلکس تقریباً یکسان $[\text{NiLCl}]^+$ ، دو یون متقابل Cl^- و همچنین آب تبلور است (شکل ۱)، با این تفاوت که در واحد بی تقارن ترکیب (۲) دو مولکول آب ($\text{O}9$ و $\text{O}10$) و در واحد بی-تقارن ترکیب (۱) یک و نیم مولکول آب وجود دارد. بر این اساس فرمول مولکولی آنها به ترتیب $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{NiLCl}]\text{Cl}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ خواهد شد. محیط کوئوردیناسیون هشت وجهی واپیچیده اطراف یونهای نیکل هر کاتیون کمپلکس ($\text{Ni}2$ یا $\text{Ni}1$) در ترکیب (۲) مانند ترکیب (۱) است که توسط دو اتم نیتروژن ایمینی ($\text{N}1$ و $\text{N}2$) یا ($\text{N}3$ و $\text{N}4$)، دو اتم اکسیژن اتری ($\text{O}2$ و $\text{O}3$) یا ($\text{O}6$ و $\text{O}7$)، اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل آویزان بر روی پل آلیفاتیک مابین اکسیژنهای اتری ($\text{O}1$ یا $\text{O}5$)، و یک آنیون کلرو ($\text{Cl}1$ یا $\text{Cl}2$) شکل می گیرد، به گونه ای که نیتروژنهای ایمینی و اکسیژنهای اتری در موقعیت های استوایی، و اکسیژن گروه هیدروکسیل همراه با لیگاند کلرو در موقعیت های محوری مشارکت دارند. قابل ذکر است که اکسیژن گروه هیدروکسیل آویزان بر روی پل آلیفاتیک مابین نیتروژنهای ایمینی هر کاتیون کمپلکس ($\text{O}4$ یا $\text{O}8$) در کوئوردیناسیون شرکت نمی کند و در کنار هر کاتیون کمپلکس یک یون متقابل ($\text{Cl}3$ یا $\text{Cl}4$) حضور دارد. در ترکیب (۱)، موقعیت اکسیژن هیدروکسیل غیر کوئوردینه ای یکی از کاتیون کمپلکس های واحد بی تقارن (کاتیون کمپلکس حاوی $\text{Ni}1$) مابین دو محل با نسبت اشغال ۰/۷ به ۰/۳ دارای بی نظمی می باشد [۱۹]. در حالیکه، موقعیت تعداد اتم بیشتری در ترکیب (۲) دارای بی نظمی است (شکل ۲)، به این صورت که، اتم $\text{O}4$ مابین محل های $\text{O}4$ و $\text{O}4'$ به ترتیب با نسبت اشغال ۰/۷ به ۰/۳، اتم $\text{O}8$ مابین محل های $\text{O}8$ ، $\text{O}8'A$ و $\text{O}8'B$ به ترتیب با نسبت اشغال ۰/۷ به ۰/۱، اتم $\text{Cl}4$ مابین محل های $\text{Cl}4$ و $\text{Cl}4'$ به ترتیب با نسبت اشغال ۰/۸ به ۰/۲، و همچنین اتم $\text{O}10$ مابین محل های $\text{O}10$ و $\text{O}10'$ به ترتیب با نسبت اشغال ۰/۷ به ۰/۳، دچار بی نظمی است. داده های بلورشناسی ترکیب (۲) در مقایسه با ترکیب (۱) [۱] در جدول ۱ و همچنین طول ها و زاویه های پیوندی محیط کوئوردیناسیون هر دو کاتیون کمپلکس موجود در واحد بی تقارن این دو ترکیب در جدول ۲ آورده شده اند، به گونه ای که طول ها یا زاویه های متناظر، جهت سهولت مقایسه، در یک ردیف قرار داده شده اند.



شکل ۱ - ساختار ORTEP ترکیب (۲) (اتم‌های هیدروژن، برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند).

جدول ۱. داده‌های بلورشناسی ترکیبات (۱) [۱] و (۲)

(۱)	(۲)	نام ترکیب
$C_{20}H_{21}Cl_2N_2NiO_{4.75}$	$C_{20}H_{24}Cl_2N_2NiO_5$	فرمول مولکولی
۴۹۵/۰۰	۵۰۲/۰۲	جرم مولکولی ($g \cdot mol^{-1}$)
زرد	آبی کم‌رنگ	رنگ بلور
$0.48 \times 0.42 \times 0.31$	$0.27 \times 0.21 \times 0.16$	اندازه بلور (mm^3)
۰/۷۱۰۶۹	۰/۷۱۰۷۳	طول موج λ (Å)
۲۹۸(۲)	۱۰۰(۲)	دما (K)
سه‌میل	سه‌میل	سیستم بلوری
<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	گروه فضایی
۸/۱۱۴(۴)	۸/۰۷۶۵(۳)	a (Å)
۱۳/۴۸۲(۹)	۱۳/۴۸۱۷(۶)	b (Å)
۲۰/۲۷۱(۱۰)	۲۰/۱۱۶۷(۹)	c (Å)
۹۴/۵۶(۲)	۹۴/۱۴۳۰(۱۰)	α (°)
۹۰/۹۶(۲)	۹۱/۰۵۱۰(۱۰)	β (°)
۱۰۰/۵۸(۲)	۱۰۰/۵۱۵۰(۱۰)	γ (°)
۲۱۷۲(۲)	۲۱۴۶/۸۸(۱۶)	حجم یاخته یک‌ه (Å ³)
۴	۴	تعداد مولکول در یاخته یک‌ه
۱/۵۱۴	۱/۵۵۳	چگالی (mg/m^3)
$7 \geq h \geq -7$	$9 \geq h \geq -9$	مقادیر l, k, h
$13 \geq k \geq -12$	$16 \geq k \geq -16$	
$19 \geq l \geq -19$	$24 \geq l \geq -24$	

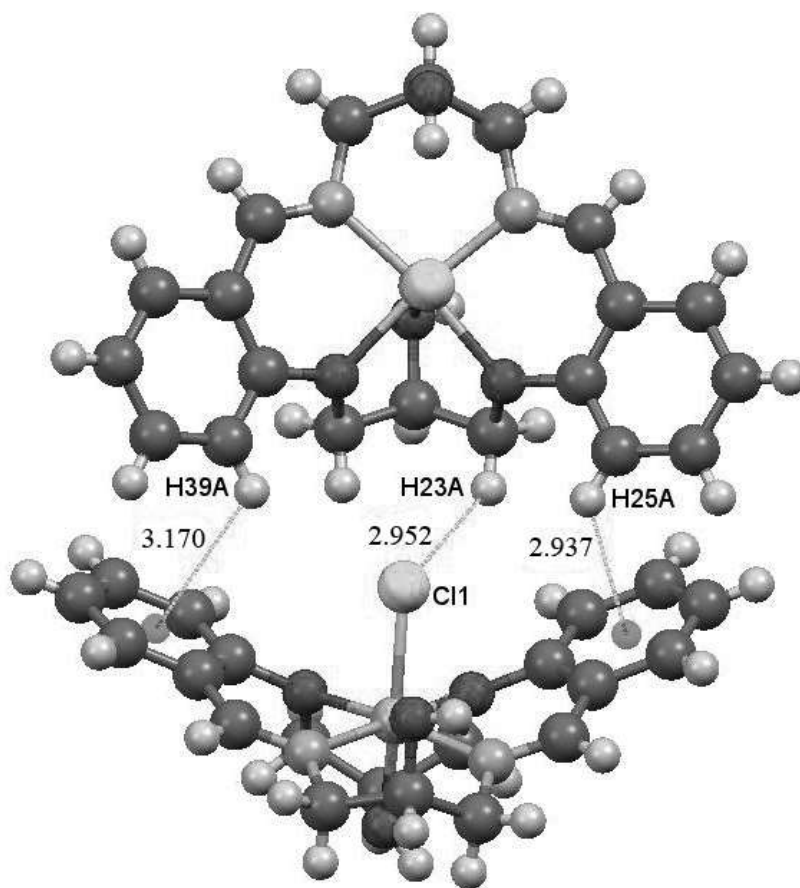
۰/۰۵۲	۰/۰۳۲	R ₁
۰/۱۳۲	۰/۰۶۶	wR ₂
۰/۰۴۷	۰/۰۲۶	R _{int}
۱/۱۷	۱/۱۹	μ (mm ⁻¹)
۵۴۰	۵۷۶	تعداد پارامترها
۳۶۱۶	۸۳۶۴	تعداد بازتاب‌های مستقل
۵/۲۰-۶۵/۳	۱/۲۶-۵۴	گستره زاویه‌ای (θ)
-۰/۳۷۲	-۰/۴۹۴	ρΔ _{min}
۰/۵۲۸	۰/۹۲۲	ρΔ _{max}
۲۸۶۱۶۳	۱۸۹۴۹۵۷	CCDC No.

جدول ۲. طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی ترکیبات (۱) [۱] و (۲)

طول پیوند (آنگستروم)					
	ترکیب ۲	ترکیب ۱		ترکیب ۲	ترکیب ۱
Ni1-N1	۲/۰۱۷۳(۱۹)	۱/۹۹۴(۵)	Ni2-N3	۲/۰۰۶(۲)	۱/۹۹۰(۵)
Ni1-N2	۲/۰۱۰۶(۱۹)	۲/۰۰۸(۵)	Ni2-N4	۲/۰۲۸(۲)	۲/۰۲۱(۶)
Ni1-O1	۲/۱۳۴۵(۱۵)	۲/۱۳۹(۴)	Ni2-O5	۲/۱۰۱۳(۱۶)	۲/۱۱۸(۴)
Ni1-O2	۲/۰۹۵۰(۱۶)	۲/۰۶۹(۴)	Ni2-O7	۲/۰۷۳۷(۱۶)	۲/۰۷۳(۴)
Ni1-O3	۲/۰۷۸۵(۱۵)	۲/۰۹۱(۴)	Ni2-O6	۲/۰۷۳۴(۱۵)	۲/۰۶۹(۴)
Ni1-Cl1	۲/۳۳۴۵(۶)	۲/۳۲۷(۴)	Ni2-Cl2	۲/۳۵۲۳(۶)	۲/۳۴۴۸(۱۹)
زاویه پیوند (درجه)					
	ترکیب ۲	ترکیب ۱		ترکیب ۲	ترکیب ۱
N2-Ni1-N1	۹۹/۰۲(۸)	۹۸/۷(۲)	N3-Ni2-N4	۹۹/۳۹(۸)	۹۹/۲(۴)
N2-Ni1-O3	۸۸/۴۲(۷)	۸۸/۳۹(۱۹)	N4-Ni2-O6	۸۸/۲۲(۷)	۸۸/۲(۲)
N1-Ni1-O3	۱۶۹/۸۸(۷)	۱۶۷/۷۱(۱۹)	N3-Ni2-O6	۱۶۹/۳۵(۷)	۱۶۹/۳(۲)
N2-Ni1-O2	۱۶۷/۳۲(۷)	۱۶۹/۵۰(۱۹)	N4-Ni2-O7	۱۷۰/۶۰(۷)	۱۷۰/۲(۲)
N1-Ni1-O2	۸۸/۵۳(۷)	۸۸/۶(۲)	N3-Ni2-O7	۸۸/۱۵(۷)	۸۸/۳(۲)
O3-Ni1-O2	۸۲/۹۸(۶)	۸۳/۱۹(۱۶)	O6-Ni2-O7	۸۳/۶۰(۶)	۸۳/۵۹(۱۶)
N2-Ni1-O1	۹۴/۰۷(۷)	۹۴/۳۶(۱۸)	N4-Ni2-O5	۹۴/۴۷(۷)	۹۴/۴۴(۱۹)
N1-Ni1-O1	۹۴/۷۱(۷)	۹۳/۹۹(۱۹)	N3-Ni2-O5	۹۵/۸۶(۷)	۹۵/۶۹(۱۹)
O3-Ni1-O1	۷۷/۸۲(۶)	۷۵/۳۷(۱۷)	O6-Ni2-O5	۷۵/۹۹(۶)	۷۵/۸۴(۱۷)
O2-Ni1-O1	۷۵/۰۶(۶)	۷۷/۴۸(۱۶)	O7-Ni2-O5	۷۹/۰۹(۶)	۷۸/۵۰(۱۶)
N2-Ni1-Cl1	۹۶/۳۷(۶)	۹۵/۳۳(۱۶)	N4-Ni2-Cl2	۹۳/۳۸(۶)	۹۳/۶۵(۱۷)
N1-Ni1-Cl1	۹۵/۰۳(۵)	۹۶/۰۷(۱۶)	N3-Ni2-Cl2	۹۴/۸۲(۶)	۹۴/۷۵(۱۶)
O3-Ni1-Cl1	۹۰/۹۱(۵)	۹۳/۲۳(۱۳)	O6-Ni2-Cl2	۹۲/۱۴(۵)	۹۲/۵۵(۱۳)
O2-Ni1-Cl1	۹۳/۰۸(۵)	۹۱/۴۰(۱۳)	O7-Ni2-Cl2	۹۱/۵۵(۴)	۹۱/۹۴(۱۲)
O1-Ni1-Cl1	۱۶۴/۴۲(۴)	۱۶۴/۸۱(۱۱)	O5-Ni2-Cl2	۱۶۵/۵۴(۵)	۱۶۵/۶۰(۱۲)

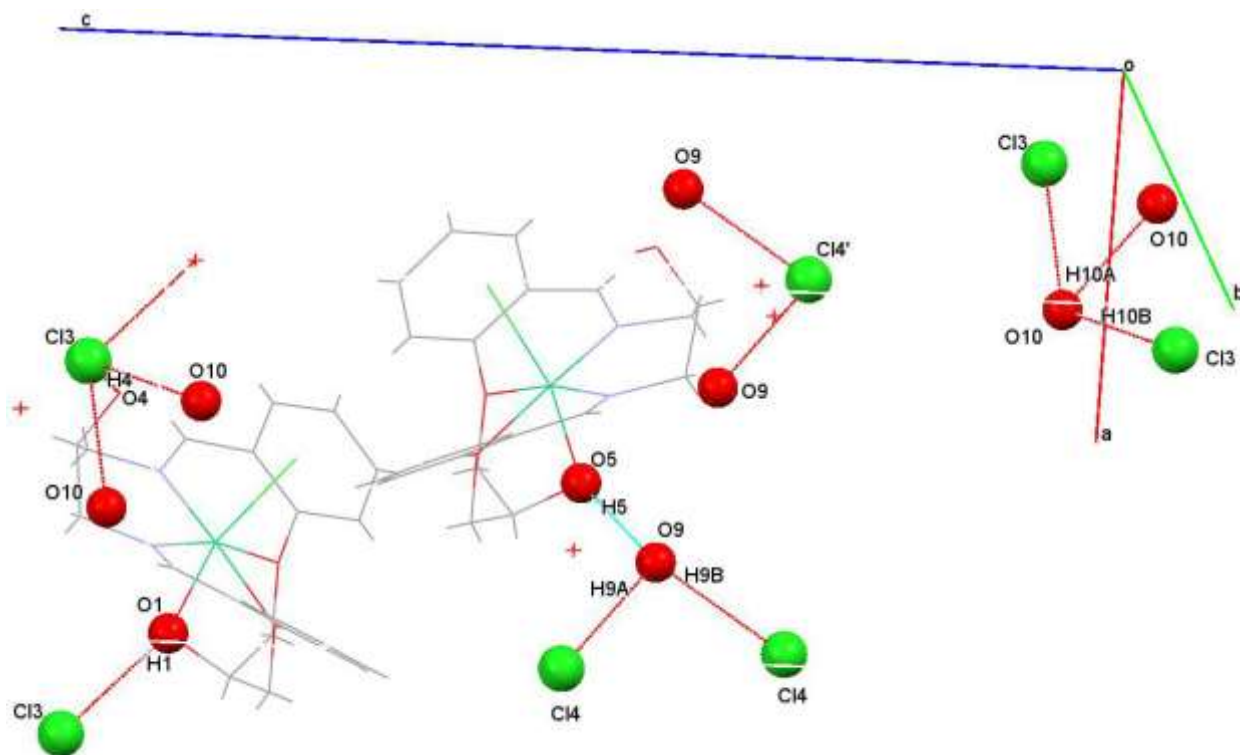
مطابق داده‌های جدول ۲، طول‌های پیوندی پیوندهای متناظر هر دو کاتیون کمپلکس موجود در واحد بی‌تقارن ترکیب ۲ تقریباً با هم برابر بوده و در حد پیوندهای متناظر هر دو کاتیون کمپلکس موجود در واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ می‌باشند. زاویه‌های پیوندی پیوندهای متناظر کاتیون کمپلکس حاوی Ni2 ترکیبات (۱) و (۲) تقریباً با هم برابر می‌باشند، در حالیکه، برخی از زاویه‌های پیوندی پیوندهای متناظر کاتیون کمپلکس حاوی Ni1 ترکیبات (۱) و (۲) با هم متفاوت می‌باشند، به عنوان نمونه، مقادیر زاویه‌های پیوندی مربوط به پیوندهای O3-Ni1-C11, O2-Ni1-O1, O3-Ni1-O1, N2-Ni1-O2, N1-Ni1-O3 در ترکیبات (۱) و (۲) به ترتیب (۱۶۷/۷۱ و ۱۶۹/۸۸)، (۱۶۹/۵۰ و ۱۶۷/۳۲)، (۷۵/۳۷ و ۷۷/۸۲) و (۷۷/۴۸) و (۷۵/۰۶)، (۹۳/۲۳ و ۹۰/۹۱) و (۹۱/۴۰ و ۹۳/۰۸) می‌باشند. همچنین، برخی از زاویه‌های پیوندی متناظر هر دو کاتیون کمپلکس موجود در واحد بی‌تقارن ترکیب (۲) و همچنین ترکیب (۱) با هم متفاوت هستند، به عنوان مثال، مقادیر زاویه‌های پیوندی مربوط به پیوندهای (N4-Ni2-O7 و N2-Ni1-O2)، (O6-Ni2-O5 و O3-Ni1-O1)، (O7-Ni2-O5 و O2-Ni1-O1)، (O6-Ni2-C12 و O3-Ni1-C11) و (O7-Ni2-C12 و O2-Ni1-C11) در ترکیب (۲) به ترتیب برابر (۱۶۷/۳۲ و ۱۷۰/۶۰)، (۷۵/۹۹ و ۷۷/۸۲)، (۷۹/۰۹ و ۷۵/۰۶)، (۹۰/۹۱ و ۹۲/۱۴) و (۹۳/۰۸ و ۹۱/۵۵) می‌باشند، در حالیکه مقادیر زاویه‌های پیوندی مربوط به پیوندهای (N3-Ni2-O6 و N1-Ni1-O3)، (N3-Ni2-O5 و N1-Ni1-O1)، (N4-Ni2-C12 و N2-Ni1-C11) و (N3-Ni2-C12 و N1-Ni1-C11) در ترکیب (۱) به ترتیب برابر (۱۶۷/۷۱ و ۱۶۹/۳) و (۹۳/۹۹ و ۹۵/۶۹)، (۹۵/۳۳ و ۹۳/۶۵) و (۹۴/۷۵ و ۹۶/۰۷) می‌باشند، که غالباً تفاوت‌های مشاهده‌شده در زاویه‌های پیوندی ترکیب (۲) نسبت به ترکیب (۱) اندکی بیشتر است.

برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی موجود در ساختار ترکیب (۲) مشابه ترکیب (۱) می‌باشد. به این ترتیب که مابین دو کاتیون کمپلکس مجاور در واحد بی‌تقارن ترکیب (۲)، برهم‌کنش‌های انباشتگی $\pi \dots \pi$ میان دو کاتیون کمپلکس مجاور به صورت لبه-به-وجه از طریق اتم هیدروژن فنیل یک کاتیون کمپلکس و مرکز حلقه فنیل کاتیون کمپلکس همسایه آن به طول ۲/۹۳۷ و ۳/۱۷۰ آنگستروم همراه با برهم‌کنش پیوند هیدروژنی C23-H23A...C11 به طول ۲/۹۵۲ آنگستروم قابل توصیف می‌باشند (شکل ۲).



شکل ۲- برهم کنش میان کاتیون کمپلکس‌های واحد بی‌تقارن ترکیب (۲).

در کنار این برهم‌کنش‌ها در واحد بی‌تقارن ترکیب (۲)، پیوندهای هیدروژنی دیگری، شامل برهم‌کنش مولکول‌های آب و هیدروژن کاتیون کمپلکس‌های مجاور، برهم‌کنش مولکول‌های آب و کلریدهای غیرکوئوردینه، و همچنین برهم‌کنش کلریدهای غیرکوئوردینه و هیدروژن کاتیون کمپلکس‌های مجاور آنها یک ساختار سه بعدی سوپرامولکولی فراهم می‌کند که نمی‌توان به راحتی آن را توصیف نمود. در شکل ۳، جهت سهولت مشاهده، برخی از این برهم‌کنش‌ها در واحد بی‌تقارن ترکیب (۲) نشان داده شده است. تعدادی از برهم‌کنش‌های هیدروژنی واحد بی‌تقارن ترکیب (۲) شامل O5-H5...O9، O9-H9A...Cl4، O1-H1...Cl3، O4-H4...Cl3، O10-H10A...Cl3، O10-H10B...Cl3، O8-H8A...Cl3 و O9-H9B...Cl4 می‌باشد که طول هر یک از آنها به ترتیب برابر با ۱/۷۹۰، ۲/۳۷۰، ۲/۳۷۷، ۲/۱۶۱، ۲/۲۱۳، ۲/۲۹۸، ۲/۳۴۰، ۲/۸۳۰ و ۱/۷۳۲ آنگستروم می‌باشد.



شکل ۳- برخی برهم‌کنش‌های هیدروژنی واحد بی‌تقارن ترکیب (۲) (پیوندهای هیدروژنی با نقطه چین مشخص شده‌اند).

۲-۳- ساختارهای هندسی بهینه‌شده

ساختار هندسی ترکیبات $[\text{NiLi}]\text{I}$ ، $[\text{NiLBr}]\text{Br}$ ، $[\text{NiLCl}]\text{Cl}$ و $[\text{NiLi}]\text{I}$ در فاز گازی به روش DFT/B3LYP و با بکارگیری مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) برای اتم‌های هیدروژن، کربن، نیتروژن و اکسیژن، و همچنین مجموعه پایه‌ی LANL2DZ برای نیکل و هالوژن بهینه شدند. طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی ساختارهای بهینه‌شده، مطابق با شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل ۱، در جدول ۳ در کنار مقادیر تجربی متناظر حاصل از تعیین ساختار با اشعه‌ی ایکس آورده شده‌اند. مطابق این جدول، بطور کلی پارامترهای هندسی محاسبه شده تطابق خوبی با مقادیر متناظر تجربی خود دارند. با این وجود، انحرافات مشاهده شده در برخی موارد می‌تواند ناشی از نوع روش محاسبه و همچنین نادیده گرفتن برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی باشد.

جدول ۳. طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی تجربی [۱] و محاسباتی ترکیبات $[\text{NiLX}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-)

	$[\text{NiLCl}]\text{Cl}$		$[\text{NiLBr}]\text{Br}$		$[\text{NiLi}]\text{I}$	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<i>Bond Length (Å)</i>						
Ni1-N1	۲/۰۱۷۳(۱۹)	۲/۰۴۶۲	۲/۰۴۴(۱۳)	۲/۰۴۵۷	۲/۰۰۵(۲)	۲/۰۴۶
Ni1-N2	۲/۰۱۰۶(۱۹)	۲/۰۵۹۳	۲/۰۱۲۴(۱۴)	۲/۰۵۹۰	۱/۹۹۹(۲)	۲/۰۵۵
Ni1-O1	۲/۱۳۴۵(۱۵)	۲/۱۲۱۹	۲/۱۰۹۹(۱۱)	۲/۱۳۶۲	۲/۱۲۸(۲)	۲/۱۶۲
Ni1-O2	۲/۰۹۵۰(۱۶)	۲/۱۳۲۴	۲/۰۷۸۳(۱۱)	۲/۱۳۴۲	۲/۰۶۴۴(۱۹)	۲/۱۲۹
Ni1-O3	۲/۰۷۸۵(۱۵)	۲/۱۴۴۱	۲/۰۷۳۹(۱۰)	۲/۱۴۶۱	۲/۰۶۶۰(۱۹)	۲/۱۴۹
Ni1-X1	۲/۳۳۴۵(۶)	۲/۳۶۹۲	۲/۴۸۶۹(۲)	۲/۵۰۳۵	۲/۷۳۲۶(۴)	۲/۷۶۳
<i>Angles (°)</i>						

N2-Ni1-N1	۹۹/۰۲(۸)	۱۰۰/۲۶	۱۰۰/۶۱(۵)	۱۰۰/۲۰	۹۹/۵۵(۱۰)	۹۹/۸۰
N2-Ni1-O3	۸۸/۴۲(۷)	۸۷/۵۸	۸۹/۲۶(۵)	۸۷/۴۱	۸۸/۲۶(۹)	۸۷/۱۹
N1-Ni1-O3	۱۶۹/۸۸(۷)	۱۶۸/۶۱	۱۶۸/۰۴(۵)	۱۶۸/۰۸	۱۶۷/۲۸(۹)	۱۶۷/۵۸
N2-Ni1-O2	۱۶۷/۳۲(۷)	۱۶۷/۹۵	۱۶۷/۸۱(۵)	۱۶۶/۷۴	۱۷۲/۵۲(۹)	۱۶۶/۴۵
N1-Ni1-O2	۸۸/۵۳(۷)	۸۸/۴۱	۸۸/۴۱(۵)	۸۸/۵۵	۸۷/۴۸(۹)	۸۸/۵۲
O3-Ni1-O2	۸۲/۹۸(۶)	۸۲/۷۰	۸۰/۹۰(۴)	۸۲/۴۶	۸۴/۳۸(۸)	۸۲/۸۲
N2-Ni1-O1	۹۴/۰۷(۷)	۹۱/۱۹	۹۲/۴۵(۵)	۹۰/۱۴	۱۰۱/۰۹(۹)	۹۹/۹۲
N1-Ni1-O1	۹۴/۷۱(۷)	۹۶/۰۲	۹۴/۶۶(۵)	۹۵/۳۵	۹۰/۷۹(۹)	۹۴/۹۲
O3-Ni1-O1	۷۷/۸۲(۶)	۷۵/۴۱	۷۸/۰۳(۴)	۷۵/۳۳	۷۷/۷۹(۸)	۷۴/۷۰
O2-Ni1-O1	۷۵/۰۶(۶)	۷۹/۵۱	۷۸/۵۵(۴)	۷۹/۰۷	۷۶/۰۶(۸)	۷۸/۶۶
N2-Ni1-X1	۹۶/۳۷(۶)	۹۲/۱۴	۹۳/۳۴(۴)	۹۳/۲۷	۹۱/۱۰(۷)	۹۴/۸۷
N1-Ni1-X1	۹۵/۰۳(۵)	۹۲/۹۳	۹۲/۲۸(۴)	۹۳/۷۴	۹۲/۷۷(۷)	۹۵/۰۱
O3-Ni1-X1	۹۰/۹۱(۵)	۹۵/۰۳	۹۳/۸۹(۳)	۹۴/۹۷	۹۷/۱۴(۶)	۹۴/۶۱
O2-Ni1-X1	۹۳/۰۸(۵)	۹۵/۷۷	۹۴/۴۷(۳)	۹۶/۰۸	۹۱/۱۴(۵)	۹۵/۰۳
O1-Ni1-X1	۱۶۴/۴۲(۴)	۱۶۹/۷۴	۱۶۹/۹۹(۳)	۱۶۹/۵۷	۱۶۶/۵۷(۶)	۱۶۸/۰۸

۳-۳- محاسبه‌ی پارامترهای قطبش‌پذیری و فرا قطبش‌پذیری

خواص نوری غیرخطی یک سیستم مولکولی، نشان‌دهنده‌ی پاسخ آن به میدان الکتریکی خارجی است که به‌وسیله‌ی پارامترهای قطبش‌پذیری و فراقطبش‌پذیری ارزیابی می‌شوند. جهت محاسبه‌ی این پارامترها در ترکیبات $[\text{NiLCl}]\text{Cl}$ ، $[\text{NiLi}]\text{I}$ و $[\text{NiLBr}]\text{Br}$ از روش DFT/B3LYP با بکارگیری مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) برای اتم‌های هیدروژن، کربن، نیتروژن و اکسیژن، و همچنین مجموعه پایه‌ی LANL2DZ برای نیکل و هالوژن، استفاده شد. قطبش‌پذیری میانگین α آنیوتروپی قطبش‌پذیری $\Delta\alpha$ و فراقطبش‌پذیری اول β ، با بکارگیری مختصات کارترین تعریف‌شده‌ی شکل ۴ و با استفاده از روابط زیر تعیین شده [۲۴] و نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده‌اند.

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

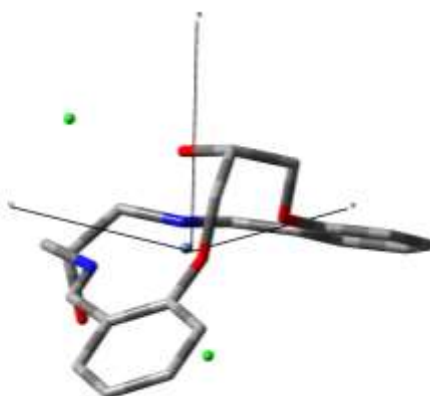
$$\Delta\alpha = 2^{-1/2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]^{1/2},$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{xyx}$$

$$\beta_z = \beta_{xzx} + \beta_{yyz} + \beta_{zzz},$$



شکل ۴- جهت گیری محورهای کارترین در محاسبه‌ی پارامترهای نوری غیرخطی ترکیبات [NiLX]X. اتم‌های هیدروژن حذف شده‌اند.

جدول ۴. پارامترهای محاسباتی قطبش پذیری و فراقطبش پذیری ترکیبات [NiLX]X (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻)

Polarisability parameters	[NiLCl]C l	[NiLBr]B r	[NiLI]I	Hyperpolarisability parameters	[NiLCl]C l	[NiLBr]B r	[NiLI]I
α_{xx} (a.u.)	۳۳۹/۳۲	۳۴۷/۳۴	۳۵۵/۱۴	β_{xxx} (a.u.)	۴۱۱/۱۴	۷۰۰/۳۴	۱۵۰ ۱۸۶۳
α_{xy}	-۵/۰۶۸	-۱۲/۰۲	-۳۱/۵۲	β_{xxy}	-۱۱۹/۵۴	۲۰۹/۶۶	۵۸۱/۰۷
α_{yy}	۲۶۹/۳۷	۲۷۴/۰۶	۲۸۰/۱۷	β_{xyy}	۶۵/۶۹	۱۱۸/۵۵	۵۹۸/۳۴
α_{xz}	۶/۳۸	-۲۲/۱۰	-۲۶/۴۰	β_{yyy}	۱۳۹/۹۲	۱۷۱/۶۶	۶۴۰/۰۲
α_{yz}	-۰/۱۵	-۴۵/۷۹	-۳۰/۷۵	β_{xxz}	-۲۲۰/۷۵	۹۷/۱۷	۷۵/۵۹
α_{zz}	۲۴۵/۸۹	۲۴۹/۸۹	۲۹۲/۰۸	β_{xyz}	۳/۶۰	۱۳/۳۵	۶۱/۴۵
α	۲۸۴/۸۶	۲۹۰/۴۳	۳۰۹/۱۳	β_{yyz}	-۷۰/۳۸	۱۱۷/۲۱	۶۵/۳۲
$\Delta\alpha$	۸۴/۴۳	۸۸/۱۶	۹۸/۶۹	β_{zzz}	۹۱/۵۴	۱۱۸/۸۸	۱۹۵/۳۱
				β_{yzz}	-۳۱/۸۲	-۴۲/۶۹	-۲۵/۳۸
				β_{zzz}	-۴/۴۵	۱۰۷/۴۴	۱۷۱/۶۷
				β (10^{-30} esu)	۵/۵۴	۹/۰۵	۲۵/۳۲
				β_{vec} (10^{-30} esu)	۳/۸۴	۶/۱۹	۱۷/۷۶

اوره، به عنوان یک ترکیب معیار در ارزیابی خواص نوری غیرخطی سیستم‌های مولکولی در غیاب داده‌های تجربی بکار می‌رود. بنابراین، مقدار بتای اوره در همان سطح تئوری تعیین شد (10^{-30} esu). مقادیر بتای ترکیبات [NiLBr]Br، [NiLCl]Cl و [NiLI]I، به ترتیب ۶/۸۴، ۱۱/۱۷ و ۲۱/۹۲ مرتبه بزرگتر از مقدار مربوط به اوره می‌باشند، که نشان‌دهنده خاصیت نوری غیرخطی قابل توجه این ترکیبات نسبت به اوره می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

کمپلکس سوپرامولکول [NiLCl]Cl·H₂O (۲) به عنوان شبه‌چندریخت کمپلکس [NiLCl]Cl·0.75H₂O (۱) در دمای پایین تعیین ساختار شد. مقایسه ساختار این دو، با توجه به تفاوت کم تعداد مولکول حلال، انباشتگی تقریباً یکسانی را نشان می‌-

دهد. موقعیت تعداد اتم‌های بیشتری در ترکیب (۲) دارای بی‌نظمی است که الگوی متفاوتی با ترکیب (۱) را نشان می‌دهد. خاصیت نوری غیرخطی ترکیبات $[NiLX]X$ ($X=Cl, Br, I$) بر اساس ساختارهای بهینه شده‌ی آنها ارزیابی شد که نسبت به اوره مقادیر قابل توجهی را دارند.

۵- تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] A.A. Khandar, S.A. Hosseini-Yazdi, M. Khatamian, P. McArdle and S.A. Zarei, *Polyhedron* **26** (2007) 33.
- [2] X. Liu and J.R. Hamon, *Coord. Chem. Rev.* **389** (2019) 94.
- [3] (a) M. Rezaeivala, M. Bayat and H. Keypour, *Appl. Chem. J.* **46** (2019) 353, in Persian. (b) M. Mahjoobizadeh, R. Takjoo and J.T. Mague, *Iran. J. of Crystallography and Mineralogy* **26** (2018) 479, in Persian. (c) S. Mohseni, P. Bazyari, M. Tabatabaei, M. Ghasemzadeh and B. Nimoller, *Iran. J. of Crystallography and Mineralogy* **24** (2016) 473, in Persian.
- [4] (a) H. Keypour, M.H. Zebaryadyan, M. Rezaeivala and S. Salehzadeh, *Appl. Chem. J.* **51** (2019) 297, in Persian. (b) R. Hernandez-Molina and A. Mederos, *Comprehensive Coord. Chem. II* **1** (2003) 446.
- [5] S. Kedy, N. Almhna, and F. Kandil, *Arab. J. Chem.* **8** (2015) 93.
- [6] M. Aidi, H. Keypour, A. Shooshtari, M. Bayat, L. Hosseinzadeh, H. Amiri Rudbari and R.W. Gable, *Inorg. Chim. Acta* **490** (2019) 294.
- [7] A.G. Bharathi, T.D. Prakash, A.G. Kumar, P.S. Rajam, V.V. Dhayabaran and R. Rajaram, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **183** (2018) 191.
- [8] Y. He and C. Cai, *Catal. Commun.* **12** (2011) 678.
- [9] C.X. Ding, C.H. He and Y.S. Xie, *Chin. Chem. Let.* **24** (2013) 463.
- [10] C.X. Ding, J. Ni, C.H. He, F.H. Zeng, W.H. Zhu and Y.S. Xie, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 370.
- [11] Z. Chu and W. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 1166.
- [12] M.V.Vijisha, J. Ramesh, C. Arunkumar and K. Chandrasekharan, *Optic. Mater.* **98** (2019) 109474.
- [13] E. Shakerzadeh, *Appl. Chem. J.* **47** (2019) 187, in Persian.
- [14] W.K. Dong, X.L. Li, L. Wang, Y. Zhang and Y.J. Ding, *Sensors Actuators B Chem.* **229** (2016) 370.
- [15] S.D. Bella and I. Fragala, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2606.

- [16] M. Etefagh, J. Solaimannejad, S. Sedghinia and C. Graiff, *Iran. J. of Crystallography and Mineralogy* **27** (2019) 459, in Persian.
- [17] J. Solaimannejad, S. Sedghinia and M. Nasibipour, *Iran. J. of Crystallography and Mineralogy* **25** (2017) 673, in Persian.
- [18] S.A. Zarei, A.A. Khandar, M. Khatamian, S.A. Hosseini-Yazdi, I. Dechamps, E. Guillon and M. Piltan, *Inorg. Chim. Acta* **394** (2013) 348.
- [19] (a) J. Solaimannejad, F. Moghtazi and H.O. Onz, *Iran. J. of Crystallography and Mineralogy* **24** (2016) 557, in Persian. (b) T.L. Threlfall, *Analyst* **120** (1995) 2435.
- [20] Bruker (1998). SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [21] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez, R. Taylor, J. Streek and P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [23] K. Akhtari, K. Hassanzadeh, B. Fakhraei, H. Hassanzadeh, G. Akhtari and S.A. Zarei, *Theor. Chem.* **1038** (2014) 1.
- [24] S.K. Pati, S. Ramasesha, Z. Shuai and J.L. Bredas, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14827.

