

## تبدیلات بلور به بلور در ساختار آلی - معدنی منگنز(II) با لیگاند حاوی گروه‌های

### دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی

قدرت محمودی\*

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

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۴/۳۰

#### چکیده

در این کار تحقیقاتی کمپلکس‌ها و پلیمر کتوردیناسیونی دو بعدی از منگنز(II) با استفاده از لیگاند آلی دارای اتمهای اتصال دهنده  $O, N$  به همراه آنیون تیوسیانات به عنوان لیگاند کمکی تهیه و تبدیلات بلور به بلور آن مورد بررسی قرار گرفته است. 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 منگنز است. با توجه به حضور همزمان همزمان گروه پذیرنده و دهنده پیوند هیدروژنی بر روی اتصال دهنده آلی اثر پیوند هیدروژنی در پایداری ساختار نهایی مشهود است.

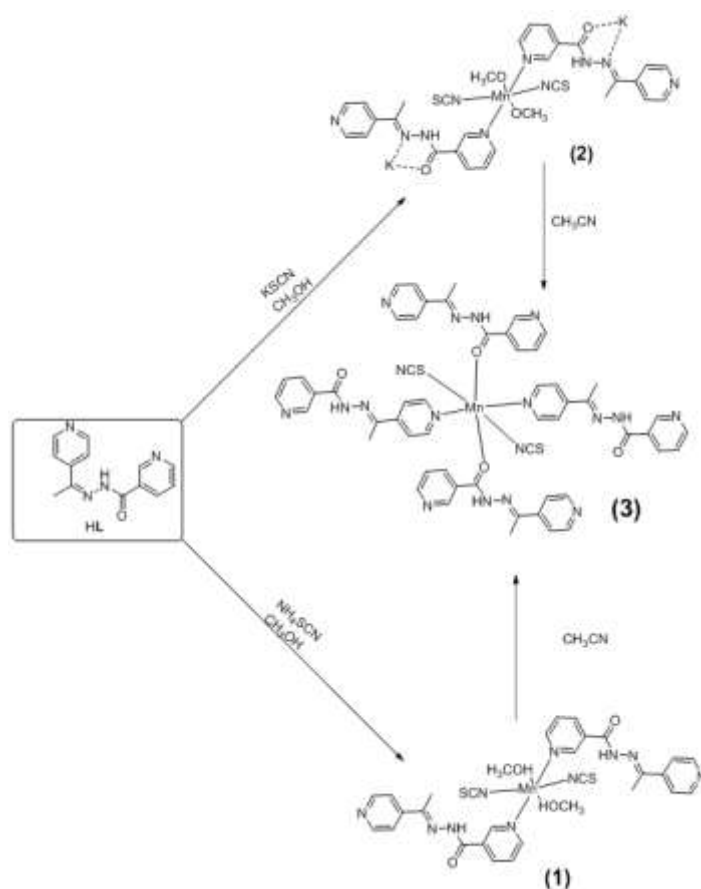
کلمات کلیدی: پیوند هیدروژنی، پلیمرهای کتوردیناسیونی، تبدیلات بلور به بلور، منگنز (II).

#### ۱- مقدمه

بحث و بررسی بر روی مواد آلی - معدنی با توجه به اهمیت و کاربردهای فراوان آنها در زمینه‌های مختلف شیمی، داروسازی، جداسازی، ذخیره سازی به صورت روز افزونی گسترش یافته است [۱]. در زمینه ی مهندسی بلور، انتقالات بلور به بلور توجه زیادی را به خود معطوف نموده اند، چرا که انتقال از یک ساختار به دیگری به علت حرکت محدود مولکول‌ها در حالت جامد مشکل می باشد. انتقالات ساختاری حالت جامد ساختارهای ابرمولکولی که تو سط محرک نور، گرما، فرایند خروج، جذب یا تعویض مولکول‌های مهمان صورت می گیرد و منجر به افزایش عدد کتوردیناسیون، اکسایش مراکز فلزی، واکنش‌های ترکیبی یا واکنش بین لیگاندها می شود، یکی از جالبترین و داغ ترین موضوعات شیمی حالت جامد می باشد. این انتقالات ساختاری معمولاً منجر به بازآرایی اجزای مولکولی در ساختار بلوری می شوند. از جمله ی این بازآرایی‌ها می توان به چرخش، خمش، تاب خوردن، انقباض و انبساط اجزای مولکولی اشاره نمود. هنگامی که لازم نباشد مولکول‌ها خیلی دور شوند و گروه‌های عاملی، فضای آزاد برای چرخیدن در شبکه بلوری داشته باشند.

ماهیت تک بلور (نه تنها ریخت شناسی و شفافیت، بلکه خاصیت پراش) در طول واکنش ابقا خواهد شد. چنین واکنش‌هایی، تبدیلات تک بلور به تک بلور نامیده می‌شوند [۸-۲]. در سالهای اخیر کار بر روی چارچوبهای آلی فلزی در گروه تحقیقاتی ما با استفاده از مواد آلی حاوی اتمهای نیتروژن و اکسیژن به عنوان اتصال دهنده اتمهای فلزی از اولویت بیشتری برخوردار بوده و مطالعات ما و سایر گروه‌های تحقیقاتی نشان دهنده اثر عوامل مختلف بر روی ساختار نهایی ترکیبات است. یافته‌ها در این زمینه گویای این واقعیت است که با انتخاب صحیح مواد اولیه و شرایط مناسب برای انجام واکنش می‌توان ترکیبات جدید با خواص و ویژگی‌های متفاوت و منحصر به فرد تهیه کرد [۹-۱۷]. از عوامل موثر میتوان به دمای واکنش، حلال مورد استفاده در واکنش و مدت زمان تماس مواد اولیه اشاره کرد، بطوریکه در برخی موارد با تغییر نسبت مواد واکنش دهنده در شرایط ثابت نتایج جالب توجه گرفته می‌شود [۱۸-۲۶].

با توجه به این که بهترین روش برای بررسی تبدیلات ساختاری استفاده از پراش پرتو ایکس است بدین ترتیب که ابتدا با تهیه تک بلور از ماده مورد نظر ساختار آن را تعیین میکنند بعد از اعمال شرایط و تغییرات مورد نظر ساختار ترکیب باید دوباره توسط پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گیرد تا بتوان انتقالات ساختاری را مورد بررسی قرار داد. در این کار پژوهشی، تبدیلات بلور به بلور ساختار آلی - معدنی منگنز به همراه آنیون تیوسیانات مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۱).



شکل ۱- نمایش شماتیک تبدیلات بلور به بلور در ترکیبات آلی - معدنی منگنز

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

برای تهیه لیگاند بکار رفته در این پژوهش ۱۰۰ میلی مول از ۴- استیل پیریدین در ۱۵۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل و سپس ۵۰ میلی مول از ۳- پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید محلول در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول مطلق قطره قطره به آن اضافه شد بعد از این مرحله ۱۲ قطره استیک گلاسیال نیز به آن اضافه شد، مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت رفلکس و سپس مخلوط واکنش را سرد و به مدت ۲۴ ساعت عمل هم زدن را ادامه می دهیم سرانجام محصول واکنش صاف و رسوب سفید رنگ جدا شد.

برای سنتز کمپلکس ۱ باید ۰/۵ mmol (0.119g) لیگاند ، ۰/۵ mmol (0.11g) از  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  را به همراه  $NH_4SCN$  (0.076 g, 1.0 mmol) را به آرامی در ته شاخه جانبی بریزیم بطوری که دیواره شاخه جانبی به مواد اولیه آلوده نشود سپس ۱۵ میلی لیتر متانول را به آرامی به آن اضافه و در حمام قرار می دهیم کریستالهای مناسب برای پرتونگاری بعد از ۴ روز در شاخه جانبی تشکیل می شوند که آنها را به آرامی جدا کرده و آنالیزهای لازم را انجام می دهیم. در سنتز کمپلکس ۲ فقط بجای آمونیم تیوسیانات از پتاسیم تیوسیانات (0.097 g, 1.0 mmol) استفاده شده است. کمپلکس ۳ با استفاده از استونیتریل به عنوان حلال سنتز شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی پارامترهای موثر بر ساختار نهایی

به منظور مطالعه نقش عوامل موثر در ساختار نهایی شرایط با توجه به حضور گروههای عاملی فعال در ساختار لیگاند آلی که میتواندست وارد برهمکنشهای قوی برای پیشبرد واکنش شود آزمایشهای زیر طراحی شد.

#### ۳-۱-۱- بررسی اثر کاتیون همراه لیگاند کمکی در ساختار نهایی

با توجه به حضور کاتیون همراه در ساختار کمپلکس ۱ برای بررسی نقش حضور آن در ساختار با استفاده از  $NH_4SCN$  به عنوان ماده اولیه و در شرایط ثابت برای سایر مراحل واکنش کمپلکس ۲ تهیه شد که بررسی ساختار نشان دهنده عدم حضور  $NH_4^+$  به عنوان کاتیون همراه در ساختار بود.

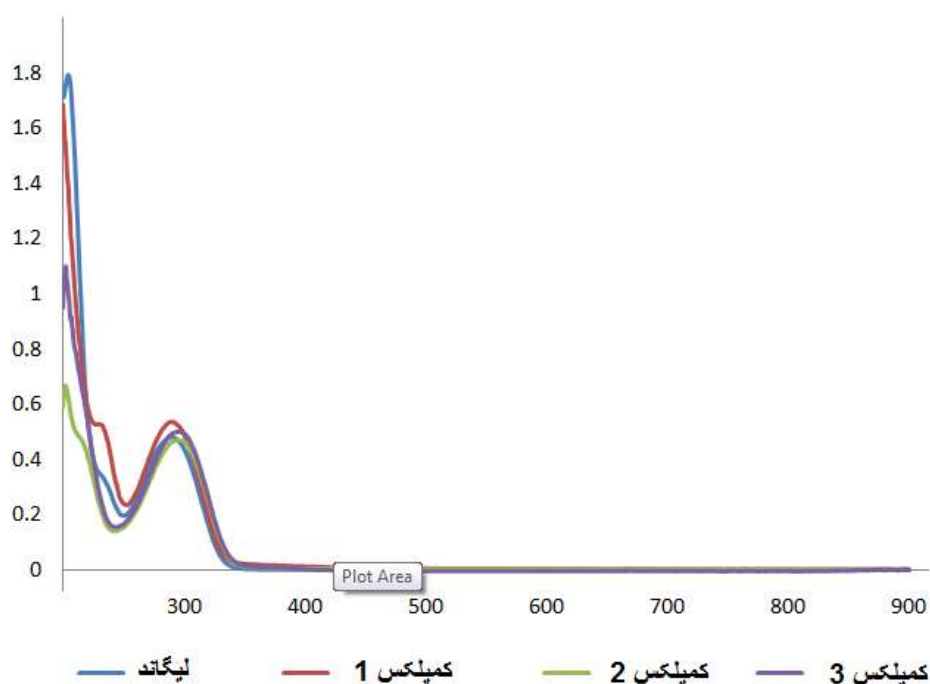
#### ۳-۱-۲- بررسی تبدیلات بلور به بلور

با توجه به حضور حلال مورد استفاده در ساختار نهایی ترکیبات به علت توانایی اتصال متانول به منگنز، بکار گیری استونیتریل به عنوان حلال با توجه به این که این حلال قابلیت اتصال پایینتری دارد و اسفاده از هر دو نوع کاتیون همراه لیگاند کمکی تنها

به یک نوع محصول منجر می شود، که در آن نحوه اتصال لیگاند آلی به اتم مرکزی هم تغییر می یابد بطوری که علاوه بر نیتروژن های حلقه پیریدین، گروه گربونیل لیگاند هم به منگنز اتصال یافته و باعث گسترش ساختار نهایی در دو بعد می شود.

### ۳-۱-۳ مطالعه طیف IR کمپلکس های ۱-۳

طیف IR این ترکیبات نوارهای جذبی نسبتاً ضعیفی را در حدود  $3058-2987 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که مربوط به ارتعاشات C-H حلقه های آروماتیک می باشد. نوار  $4000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه NH آمیدی می باشد. نوارهای جذبی با شدت های متنوع در ناحیه  $1473-1593 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات حلقه پیریدین لیگاند نسبت داده می شود. یک پیک تنهای تیز و قوی در نزدیکی  $2057 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به SCN است که در طیف IR ترکیبهای ۱، ۲، ۳ می باشد. طیف UV-Vis لیگاند به همراه کمپلکسهای ۱، ۲، ۳ در شکل ۲ آورده شده است که نشان دهنده انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  می باشد.



شکل ۲- طیف UV-Vis لیگاند به همراه کمپلکسهای ۱-۳

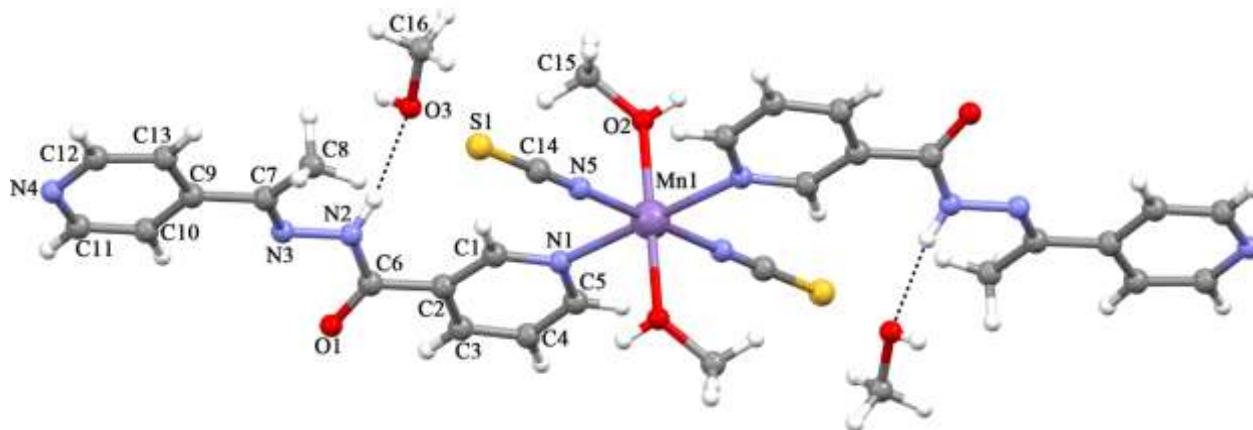
### ۳-۱-۴ ساختار بلوری کمپلکس های ۱-۳

تعیین ساختار این ترکیب ها به روش بلور نگاری پرتو ایکس نشان داد که ترکیب های ۱-۳ به ترتیب به صورت مونوکلینیک و تری کلینیک با گروه فضایی  $P_{21/c}$  و  $P-1$  متبلور می شوند. داده های بلورنگاری در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- داده های بلورنگاری ساختار

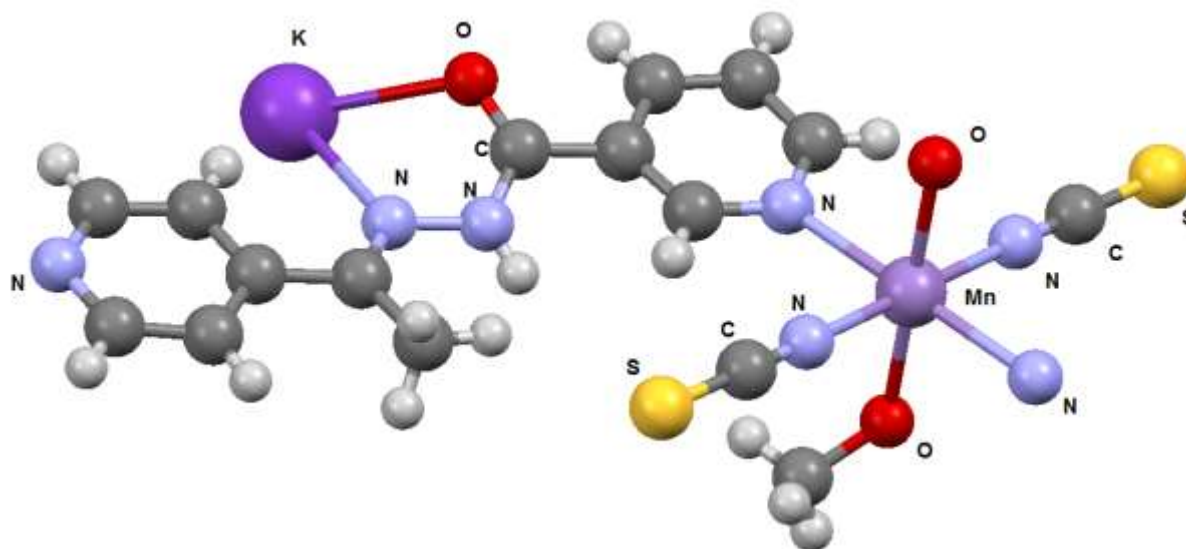
Crystal data	1	2	3
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> Mn <sub>0.5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> KMn <sub>0.5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Mn <sub>0.5</sub> N <sub>5</sub> OS
Formula weight	389.90	395.95	325.82
Crystal system	Triclinic	Triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
a (Å)	7.6502 (7)	7.6940(11)	12.7500 (3)
b (Å)	9.3888 (9)	9.4352(14)	9.8040 (3)
c (Å)	13.9432 (13)	13.961(2)	14.3030 (4)
α (°)	104.640 (4)	104.619(2)	90
β (°)	100.940 (4)	101.098(2)	122.549 (1)
γ (°)	104.872 (4)	104.987(2)	90
V (Å <sup>3</sup> )	901.12 (15)	910.6(2)	1507.07 (7)
Z	2	1	4
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.437	1.444	1.436
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.54	0.755	0.62
θ <sub>max</sub> (°)	33.2	25.18	28.3
Measured ref.	28538	3317	6568
Independent ref.	6879	2665	3593
R1/wR2	0.029/0.081	0.0675/0.0817	0.041/0.130
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.45/-0.27	0.819/-1.263	0.35/-0.49

ساختار ترکیب ۱ در شکل ۳ نشان می دهد که در ساختار بلوری آن برای کامل شدن قشر کئوردیناسیون اتم منگنز به دو لیگاند آلی از طریق نیتروژن حلقه پیریدین، دو آنیون تیوسیانات از طرف نیتروژن و دو مولکول متانول از سمت اکسیژن متصل شده است. همانطور که در ساختار مشاهده می شود دو مولکول متانول توسط پیوند هیدروژنی در ساختار وارد شده اند.

شکل ۳- ساختار واحد بی تقارن کمپلکس [Mn(HL)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>](1)

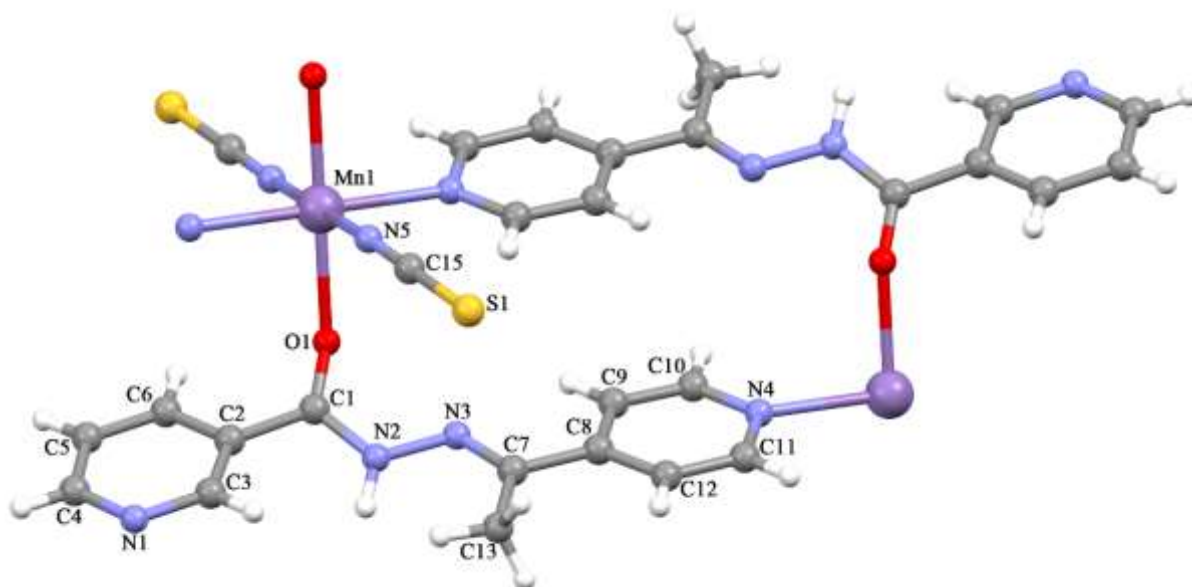
ساختار واحد بی تقارن کمپلکس ۲ در شکل ۴ آورده شده است. لیگاند آلی در این ساختار از طرف نیتروژن حلقه پیریدین به اتم منگنز و از اتم اکسیژن به پتاسیم متصل شده است. قشر کئوردیناسیونی منگنز با اتصال اتم اکسیژن متانول، نیتروژن آنیون تیوسیانات و نیتروژن پیریدین لیگاند همسایه کامل شده است در حالی که اطراف پتاسیم نیتروژن ایمینی و اکسیژن آمیدی

قرار گرفته است. با حضور پتاسیم در کنار لیگاند آلی و اتصال به آن و همچنین حضور حلال در اطراف اتم منگنز دیگر امکان اتصال بیشتر لیگاند آلی به منگنز امکان پذیر نیست و ترکیب آلی معدنی ناجور هسته (پتاسیم/منگنز) ایجاد می شود که مشابه این سیستم در منابع گزارش شده است [۲۷].



شکل ۴- ساختار واحد بی تقارن کمپلکس  $[KMn(HL)(SCN)(CH_3O)]$

تعیین ساختار ترکیب ۳ نشان می دهد که کمپلکس در حالت جامد از واحدهای مونومری  $[Mn(HL)_2(SCN)_2]$  تشکیل شده است (شکل ۵).



شکل ۵- ساختار مولکولی کمپلکس  $[Mn(HL)_2(SCN)_2]$

داده های طول پیوند اطراف منگنز در جدول ۲ بیان شده است که مقایسه این داده ها با داده های گزارش شده در منابع با استفاده از نرم افزار ConQuest 1.22 که حاوی آخرین اطلاعات ساختاری ارائه شده توسط محققین است نشان داد که طول پیوند منگنز - نیتروژن (حلقه پیریدین) در گستره ۲/۲۸-۲/۱۰ آنگستروم است در حالی که طول پیوند منگنز - نیتروژن (تیوسیانات) در گستره ۲/۴۰-۲/۲۵ آنگستروم می باشد.

جدول ۱- داده های طول پیوند و زوایای پیوندی ترکیبات آلی - معدنی ۱-۳

Complex 1			
Mn1-N5	2.1550 (10)	Mn1-N1	2.3460 (8)
Mn1-O2	2.1841 (7)		
N5-Mn1-O2 <sup>i</sup>	89.89 (3)	O2-Mn1-N1 <sup>i</sup>	87.90 (3)
N5-Mn1-O2	90.11 (3)	N5-Mn1-N1	88.37 (3)
N5-Mn1-N1 <sup>i</sup>	91.63 (3)	O2-Mn1-N1	92.10 (3)
Complex 2			
Mn1-N5	2.160(4)	Mn1-N1	2.353(4)
Mn1-O2	2.188(3)		
N5-Mn1-N1	88.42(13)	N5-Mn1-N1 <sup>i</sup>	91.58(13)
O2-Mn1-N1	87.10(13)	N5-Mn1-O2 <sup>i</sup>	90.06(14)
N5-Mn1-O2	89.94(14)	O2-Mn1-N1 <sup>i</sup>	92.90(13)
Complex 3			
Mn1-N5	2.1695 (19)	Mn1-N4 <sup>i</sup>	2.2979 (16)
Mn1-O1	2.2127 (14)		
N5-Mn1-O1	87.99 (7)	O1-Mn1-N4 <sup>iii</sup>	90.10 (5)
N5 <sup>ii</sup> -Mn1-O1	92.01 (7)	N5-Mn1-N4 <sup>i</sup>	88.75 (6)
N5-Mn1-N4 <sup>iii</sup>	91.25 (6)	O1-Mn1-N4 <sup>i</sup>	89.90 (5)

Symmetry codes: (i) -x+1, -y, -z for 1; (i) -x, -y, -z for 2 and (i) x, y+1, z; (ii) -x, -y+2, -z; (iii) -x, -y+1, -z for 3.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه در راستای کارهای انجام شده تبدیلات بلور به بلور ترکیب آلی - معدنی از منگنز به همراه لیگاند کمکی تیوسیانات مورد بررسی قرار گرفت که در نتیجه آن تشکیل پلیمر آلی - معدنی دو بعدی در صورت عدم حضور کاتیون همراه و حلال متصل شونده به اتم منگنز حاصل می شود. حضور حلالهای کئوردینه شونده به اتم مرکزی باعث اشغال بعضی موقعیت ها در اطراف اتم منگنز می شود بطوری که در حضور این حلالها تنها کمپلکس حاصل می شود بطوری که هرگاه واکنش در حلال های کم متصل شونده انجام شود ایجاد پلیمرهای آلی - معدنی را شاهد هستیم. کاتیونهای آنیون کمکی هم در صورتی که بتوانند با لیگاند آلی وارد برهمکنش شوند می توانند در ساختار وارد شده و بعضی موقعیتهای لیگاند آلی را اشغال می کنند. نتایج فوق نشان میدهد که با انتخاب صحیح مواد اولیه می توان به نوعی ساختار نهایی محصولات را پیش بینی کرد.

## تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه مراغه صمیمانه تشکر می‌نماید. داده‌های کریستالوگرافی ترکیبات ۱-۳ با شماره CCDC 1418749-1418751 ثبت شده است.

## ۵- مراجع

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-i. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004) 2334.
- [2] R. Dinda, P. K. Majhi, P. Sengupta, S. Pasayat, S. Ghosh, L. R. Falvello and T. C. W. Mak, *Polyhedron*, **29** (2010) 248.
- [3] M. F. Iskander, T. E. Khalil, W. Haase, R. Werner, I. Svoboda and H. Fuess, *Polyhedron*, **20** (2001) 2787.
- [4] W. Jing-lin, L. Bin and Y. Bin-sheng, *CrystEngComm*, **13** (2011) 7086.
- [5] W. Plass, A. Pohlmann and H.-P. Yozgatli, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **80** (2000) 181.
- [6] G. Vantomme and J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition*, **52** (2013) 3940.
- [7] G. Mahmoudi, V. Stilinovic, A. Bauza, A. Frontera, A. Bartyzel, C. Ruiz-Perez and A. M. Kirillov, *RSC Advances*, **6** (2016) 60385.
- [8] G. Mahmoudi, A. Castineiras, P. Garczarek, A. Bauza, A. L. Rheingold, V. Kinzhybalov and A. Frontera, *Crystengcomm*, **18** (2016) 1009.
- [9] G. Mahmoudi, A. Bauza, A. Rodriguez-Dieguez, P. Garczarek, W. Kaminsky and A. Frontera, *Crystengcomm*, **18** (2016) 102.
- [10] G. Mahmoudi, A. Bauza, A. Frontera, P. Garczarek, V. Stilinovic, A. M. Kirillov, A. Kennedy and C. Ruiz-Perez, *CrystEngComm*, **18** (2016) 5375.
- [11] G. Mahmoudi, A. Bauza and A. Frontera, *Dalton Transactions*, **45** (2016) 4965.
- [12] G. Mahmoudi, A. Bauza, M. Amini, E. Molins, J. T. Mague and A. Frontera, *Dalton Transactions*, **45** (2016) 10708.
- [13] S. A. Hosseini, G. Mahmoudi, P. Garczarek, P. Hazendonk, M. Abedi and M. S. Gargari, *Journal of Molecular Structure*, **1105** (2016) 159.
- [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 and A. Frontera, *CrystEngComm*, **18** (2016) 4587.
- [15] R. Majid, B. Mehdi, K. Hassan, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 353, in Persian.
- [16] M. Servati-Gargari, S. K. Seth, R. L. LaDuca, O. Z. Yesilel, A. Pochodylo, A. Bauza, B. C. Jana, T. Arslan, A. Frontera and G. Mahmoudi, *Inorganica Chimica Acta*, **438** (2015) 220.
- [17] M. Servati-Gargari, G. Mahmoudi, S. R. Batten, V. Stilinovic, D. Butler, L. Beauvais, W. S. Kassel, W. G. Dougherty and D. VanDerveer, *Crystal Growth & Design*, **15** (2015) 1336.



- [18] Masoumi, M. S. Gargari, G. Mahmoudi, B. Miroslaw, B. Therrien, M. Abedi and P. Hazendonk, *Journal of Molecular Structure*, **1088** (2015) 64.
- [19] Masoumi, M. S. Gargari, G. Mahmoudi, B. Machura, V. Lynch, G. Giester, M. Abedi and P. Hazendonk, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **641** (2015) 1176.
- [20] G. Mahmoudi, V. Stilinovic, M. S. Gargari, A. Bauza, G. Zaragoza, W. Kaminsky, V. Lynch, D. Choquesillo-Lazarte, K. Sivakumar, A. A. Khandar and A. Frontera, *Crystengcomm*, **17** (2015) 3493.
- [21] G. Mahmoudi, A. A. Khandar, J. K. Zareba, M. J. Bialek, M. S. Gargari, M. Abedi, G. Barandika, D. Van Derveer, J. Mague and A. Masoumi, *Inorganica Chimica Acta*, **429** (2015) 1.
- [22] G. Mahmoudi, M. S. Gargari, F. A. Aflthami, C. Lampropoulos, M. Abedi, S. A. Corrales, A. A. Khandar, J. Mague, D. Van Derveer, B. K. Ghosh and A. Masummi, *Polyhedron*, **93** (2015) 46.
- [23] Khandar, B. K. Ghosh, C. Lampropoulos, M. S. Gargari, V. T. Yilmaz, K. Bhar, S. A. Hosseini-Yazdi, J. M. Cain and G. Mahmoudi, *Polyhedron*, **85** (2015) 467.
- [24] M. S. Gargari, V. Stilinovic, A. Bauza, A. Frontera, P. McArdle, D. Van Derveer, S. W. Ng and G. Mahmoudi, *Chemistry-a European Journal*, **21** (2015) 17951.
- [25] M. Abedi, G. Mahmoudi, A.M. Kirillov, W. Kaminsky, Self-assembled 3D heterometallic Zn(II)/K(I) metal-organic framework with the fluorite topology, *Polyhedron*, **142** (2018) 110.
- [26] Buchholz, S. Nica, R. Debel, A. Fenn, H. Breitzke, G. Buntkowsky and W. Plass, *Inorganica Chimica Acta*, **420** (2014) 166.
- [27] B. PARMAR, K. K. BISHT, P. MAITI, P. PAUL and E. SURESH, *Journal of Chemical Sciences*, **126** (2014) 1373.

