

سنتز و بررسی برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی در ساختار کریستالی کمپلکس ترانس-

دی کلرو-تتراکیس (۱H-ایندازول-۲N) نیکل (II)

مویّد حسینی صدر*^۱^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان تبریز

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۹

چکیده

کمپلکس جدید تک هسته ای از نیکل (II) (I)، سنتز و بوسیله آنالیز عنصری و روش‌های اسپکتروسکوپی و آنالیز کریستالوگرافی تعیین ساختار گردید. بررسی آنالیز کریستالوگرافی X-ray بیانگر این موضوع است که تک بلور در ساختار تری کلینیک متبلور شده است: $(a = 6.859(3) \text{ \AA}, b = 12.275(6) \text{ \AA}, c = 18.202(9) \text{ \AA}, \alpha = 97.615(9)^\circ, \beta = 98.336(9)^\circ, \gamma = 105.118(9)^\circ)$ قسمت نامتقارن از سلول واحد، شامل دو کمپلکس تک هسته ای از نیکل (II) می‌باشد. اتم نیکل در ساختار ۱ شش کئوردینه بوده و ساختار $trans-[Ni(Cl)_2(N)_4]$ با چهار اتم نیتروژن می‌باشد که از طرف لیگند ایندازول تامین شده است و شکل کلی کمپلکس یک اکتاهدال انحراف یافته می‌باشد. ساختار بلور کمپلکس ۱ بوسیله پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی $N-H...Cl$ و برهم کنش‌های $C-H...N$ و $\pi...N$ پایدار گشته است.

کلمات کلیدی: کمپلکس نیکل (II)، ساختار بلور، پیوندهای هیدروژنی، برهم کنش $\pi...N$ ، برهم کنش $C-H...N$

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، طراحی و ساخت کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای شامل هترواتم نیتروژن بسیار مورد توجه قرار گرفته است و تبدیل به یکی از زمینه‌های مهم تحقیقاتی در شیمی کئوردیناسیون شده است [۵-۱]. یک خانواده مهم در این نوع لیگاندهای دهنده N، پیرازولها و ایزومورف‌های آن مانند گونه‌های ایندازولی می‌باشند [۸-۶]. کمپلکس‌های فلزی ساخته شده از این نوع لیگاندها مدل‌های ساختاری و عملکردی بسیار مناسبی برای متالوپروتئین‌ها و مطالعه ساختار و بررسی مکانیزم این قبیل از متالوآنزیم‌ها می‌باشد [۱۰-۹]. اخیراً، مطالعات گسترده‌ای بر روی طراحی مشتقات پیرازولی مختلف با خواص ساختاری منحصر بفرد از لحاظ ساختار پیوندی و بررسی نوع برهمکنش‌های بین جایگاه فلزی و لیگاندهای دهنده N انجام شده است. با وجود گزارشات بسیار محدودی در رابطه با کمپلکس‌های ایندازولی با فلز نیکل [۱۱]، بر اساس دانسته‌های ما در این زمینه و داده‌های کریستالی استخراج شده از پایگاه داده CCDC [۱۲]، تا کنون هیچ گزارشی از ساختار کریستالی کمپلکس نیکل با لیگاندهای دهنده N ایندازولی گزارش نشده است. در ادامه تحقیقات ما در زمینه بررسی کمپلکس‌های فلزات

واسطه با لیگاندهای ایندازولی [۱۳]، در این تحقیق، سنتز و بررسی ساختار کریستالی کمپلکس ترانس-دی‌کلرو-تتراکیس(۱H-ایندازول-۲-N) نیکل(II) مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق شامل کلرید نیکل(II) شش آبه و ۱H-ایندازول و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف مادون قرمز با استفاده از قرص KBr و دستگاه طیف سنجی FT-IR ساخت شرکت Bruker ثبت شده است. آنالیز عنصری (CHN) گزارش شده با استفاده از دستگاه CHN Perkin-Elmer 2400 ثبت و گزارش شده است. همچنین مقدار نیکل موجود در کمپلکس نیلکل گزارش شده با استفاده از روش جذب اتمی و با دستگاه مدل Spectra AA-220 ساخت شرکت Varian اندازه‌گیری و گزارش شده است.

۲-۲- سنتز $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ (۱)

کمپلکس $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ (۱) با استفاده از روش گزارش شده در منابع سنتز شد [۱۴]. ۱H-ایندازول (۰/۴۷ گرم، ۴ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر متانول حل شد و سپس نمک نیکل $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۰/۲۴ گرم، ۱ میلی‌مول) به محلول اضافه شد. واکنش بمدت ۶ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. بعد از اتمام و سرد شدن واکنش رسوب ایجاد شده صاف شد و ماده حاصله در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد بنظور تهیه کریستال‌های مناسب برای پراش اشعه ایکس، از روش شاخه جانبی در حلال متانول استفاده شد. لوله‌ای آزمایشی شامل یک شاخه جانبی با حلال متانول و مقدار مناسبی از رسوب (۱) پر شد و در یک حمام روغن با دمای ثابت ۶۰ درجه قرار گرفت در شرایط اتمسفری قرار گرفت. بعد از یک ۲۴ ساعت، کریستال‌های آبی رنگ در شاخه‌ی جانبی که در دمای محیز قرار داشت، تشکیل شد. بازده: ۸۵٪. نتایج آنالیز عنصری برای $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ni}$ (وزن ملکولی: ۶۰۲/۱۶): تئوری: C: ۵۵/۸۵، H: ۴/۰۲، N: ۱۸/۶۱، Ni: ۹/۷۵. تجربی: C: ۵۵/۹۲، H: ۳/۹۹، N: ۱۸/۶۷، Ni: ۹/۶۹. FT-IR (KBr cm^{-1}): ۳۲۱۰ (m,br)، ۱۶۱۸ (s)، ۱۵۷۹ (s)، ۱۴۶۹ (m)، ۱۳۵۶ (m)، ۱۰۵۵ (s)، ۹۴۶ (m)، ۷۸۵ (s)، ۷۴۵ (s)، ۶۳۴ (m)، ۵۶۵ (m)، ۴۹۱ (m)، ۴۵۷ (w).

۳. کریستالوگرافی با اشعه ایکس

داده‌های پراش اشعه ایکس ترکیب ۱ در دمای صد کلوین با استفاده از تکنیک امگا-اسکن در دستگاه پراش Bruker SMART مجهز شده به یک آشکارساز CCD و تکفام ساز گرافیتی $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) جمع آوری شد. یکپارچه سازی داده‌ها و تصحیح جذب عددی آنها با استفاده از نرم‌افزار SADABS انجام شد [۱۵]. ساختارهای بدست آمده با

استفاده از روش مستقیم در نرم افزار SHELSX-97 حل شد [۱۶]. کلیه اتم‌های غیر هیدروژنی با استفاده از مجذور مربعات ماتریکس کلی بر پایه F^2 با استفاده از نرم افزار SHELXL-97 بصورت آنیزوتروپی بدست آورده شد. تابع $\sum w(|F_o|^2 - P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ با استفاده از مقدار $w^{-1} = [\sigma^2(F_o)^2 + (0.0399P)^2]$ کمینه شد. که در این رابطه مقدار P برابر است با $(C_{sp2-H} = 0.93 \text{ \AA}, U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C_{sp2}))$. داده‌های کریستالوگرافی مربوط به کمپلکس ۱ در جدول ۱ آورده شده است.

جدول شماره ۱. داده‌های کریستالی و پارامترهای ساختاری ترکیب ۱.

Identification code	1
Net formula	$C_{28}H_{24}Cl_2N_8Ni$
Formula weight, $g \text{ mol}^{-1}$	602.16
Radiation	MoK α
Diffractometer	Bruker SMART
T, K	100
Crystal size, mm	$0.14 \times 0.04 \times 0.04$
Crystal shape, color	Needle, blue
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
$a, \text{ \AA}$	6.859(3)
$b, \text{ \AA}$	12.275(6)
$c, \text{ \AA}$	18.202(9)
$\alpha, \text{ deg}$	97.615(9)
$\beta, \text{ deg}$	98.336(9)
$\gamma, \text{ deg}$	105.118(9)
Volume, \AA^3	1440.3(12)
Z	2
Density (calc.), $g \text{ cm}^{-3}$	1.388
Absorption coefficient, mm^{-1}	0.89
$F(000)$	620
Θ range, deg	1.2–27.0
Independent reflections	6202
Measured reflections	12257
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	4012
Index ranges hkl	$-8 \rightarrow 8, -15 \rightarrow 15, -23 \rightarrow 23$
R_{int}	0.049
restraints/parameters	0/355
Goodness of fit on F^2	0.87
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.045
$wR(F^2)$	0.098
Max electron density/ $e \cdot \text{ \AA}^{-3}$	0.46
Min electron density/ $e \cdot \text{ \AA}^{-3}$	<u>-0.47</u>

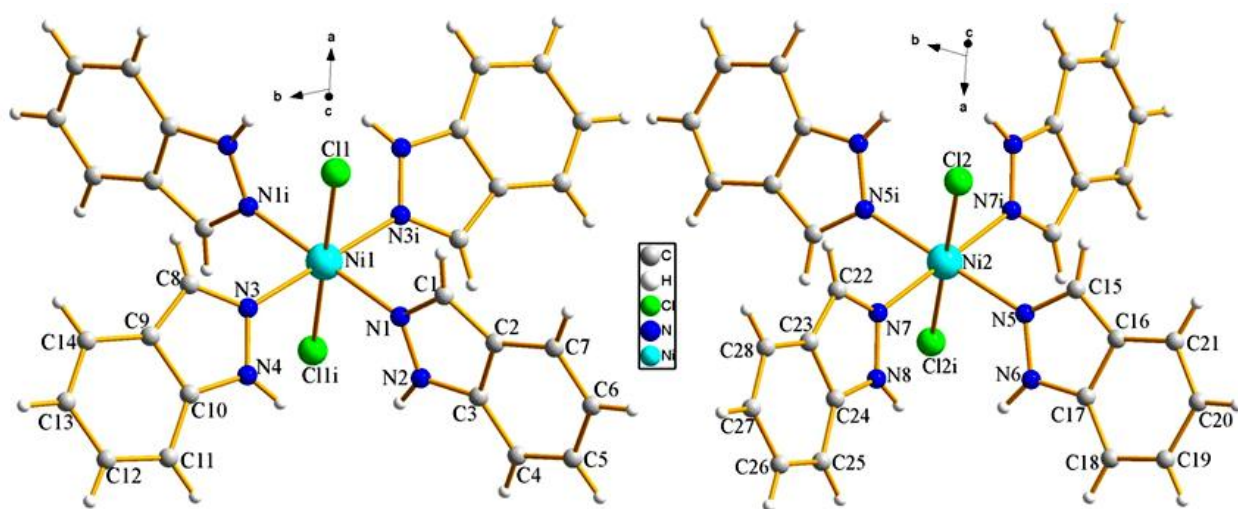
۴. بحث و نتیجه گیری

۴-۱- سنتز و طیف سنجی

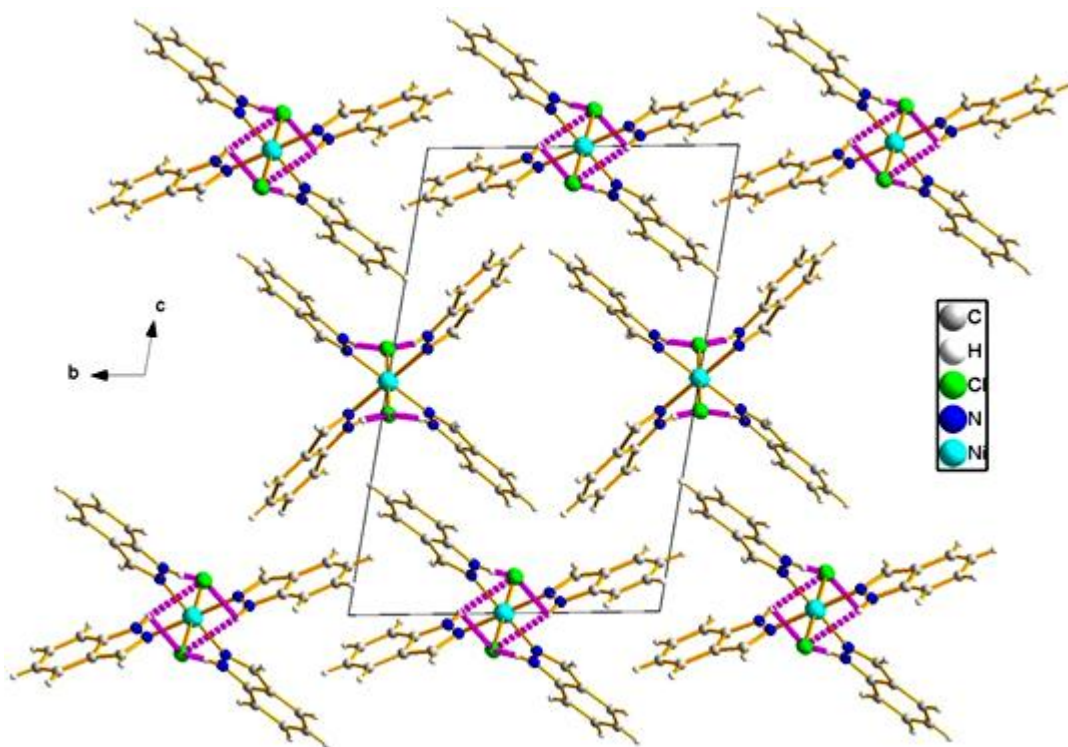
کمپلکس $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ (۱) با بازده بالا از واکنش 1h-indazole با نسبت مولی ۴:۱ در حلال متانول تهیه شد، طیف مادون کمپلکس ۱ پیک‌های مشخصه در $3210, 1618, 1597 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد که بترتیب مربوط به $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=C})$ که مشخصه گروه‌های عاملی لیگاند 1h-indazole می‌باشند. وجود پیک پهن $\nu(\text{N-H})$ در 3210 نشان دهنده برهمکنش پیوند هیدروژنی است، همچنین داده‌های آنالیز عنصری تشکیل کمپلکس ۱ با خلوص بالا را تایید می‌کند، داده‌های بدست آمده آنالیز عنصری بسیار نزدیک است به مقادیر نظری که از ساختار اشعه ایکس پیش بینی شده است.

۴-۲- ساختار اشعه ایکس کمپلکس $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ (۱)

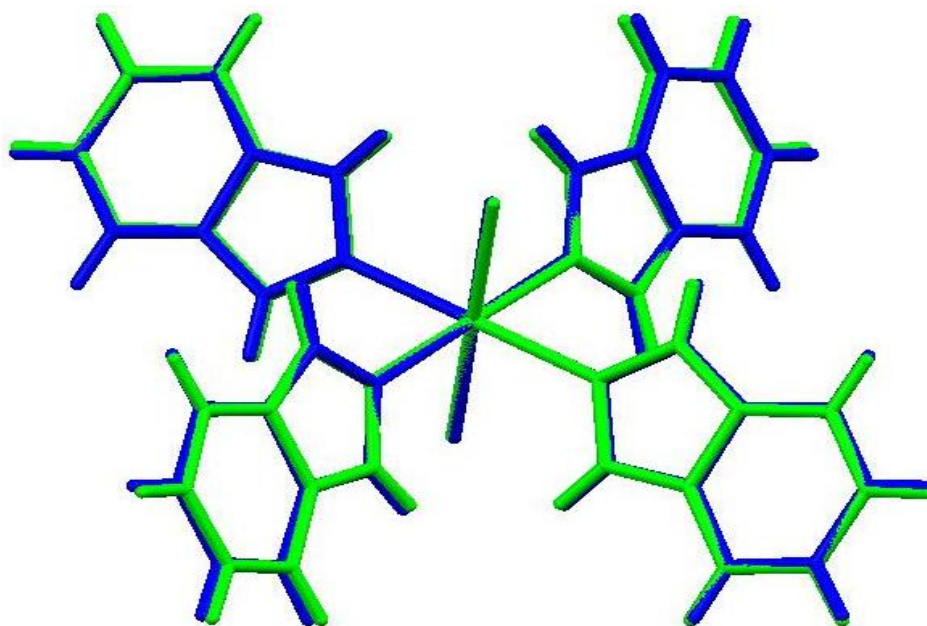
ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ (۱) از طریق بلورنگاری اشعه ایکس تعیین شده است (شکل ۱) و سلول واحد از جهت محور b در شکل ۲ نشان داده شده است طول پیوندها و زوایای منتخب در جدول ۲ آورده شده است در واحد نامتقارن کمپلکس، دو مولکول مستقل از لحاظ بلورنگاری مشاهده می‌شود برهمنهی این دو مولکول نشان می‌دهد که آن‌ها تقریباً یکسان هستند (شکل ۳). آنالیز ساختاری نشان داد که بلور کمپلکس ۱ از تک هسته‌های خنثی نیکل (II) ساخته شده است. اتم نیکل در کمپلکس ۱ مشابه $trans\text{-}[\text{Mn}(\text{Cl})_2(\text{N})_4]$ ساختار شش کئوردینه دارد که از چهار اتم نیتروژن لیگاند و دو آنیون کلرید ایجاد شده است. هندسه کمی واپیچیده هشت وجهی اطراف یون نیکل در کمپلکس ۱ بهترین توصیف از هندسه کلی کمپلکس است. چهار نیتروژن لیگاند 1h-indazole صفحه استوایی را تشکیل داده‌اند و موقعیت محوری با آنیون کلرید اشغال شده است طول پیوند Ni-N نزدیک به کمپلکس‌های مشابه با لیگاند-های پیرازولی است.



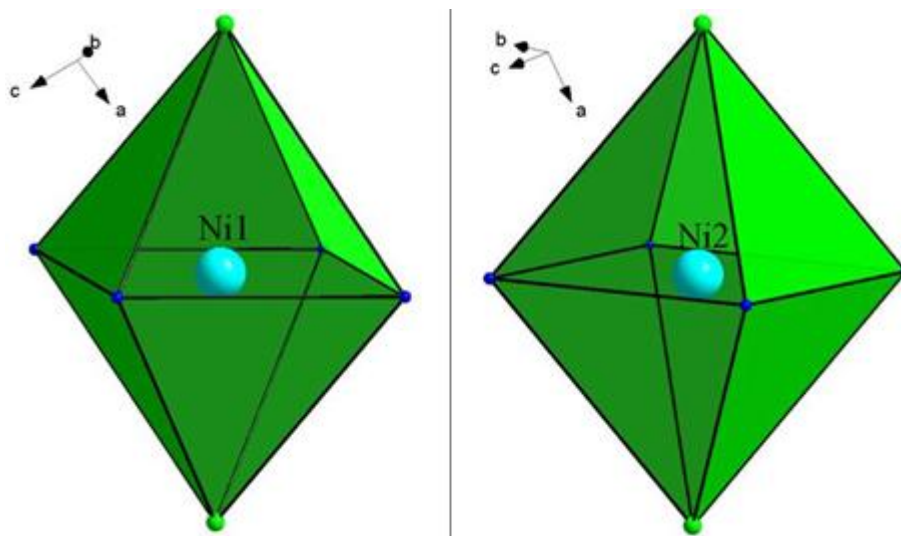
شکل ۱. ساختار مولکولی دو مولکول مستقل $[\text{Ni}(\text{1H-in})_4\text{Cl}_2]$ در ساختار کریستالی کمپلکس ۱.



شکل ۲. نمودار انباشتگی کمپلکس ۱. پیوندهای هیدروژنی با خطوط صورتی رنگ مشخص شده است.



شکل ۳. برهم نهی دو ملکول جدا از هم در ساختار کریستالی کمپلکس ۱.



شکل ۴. ساختار هشت وجهی اطراف اتم‌های نیکل در ساختار کریستالی کمپلکس ۱.

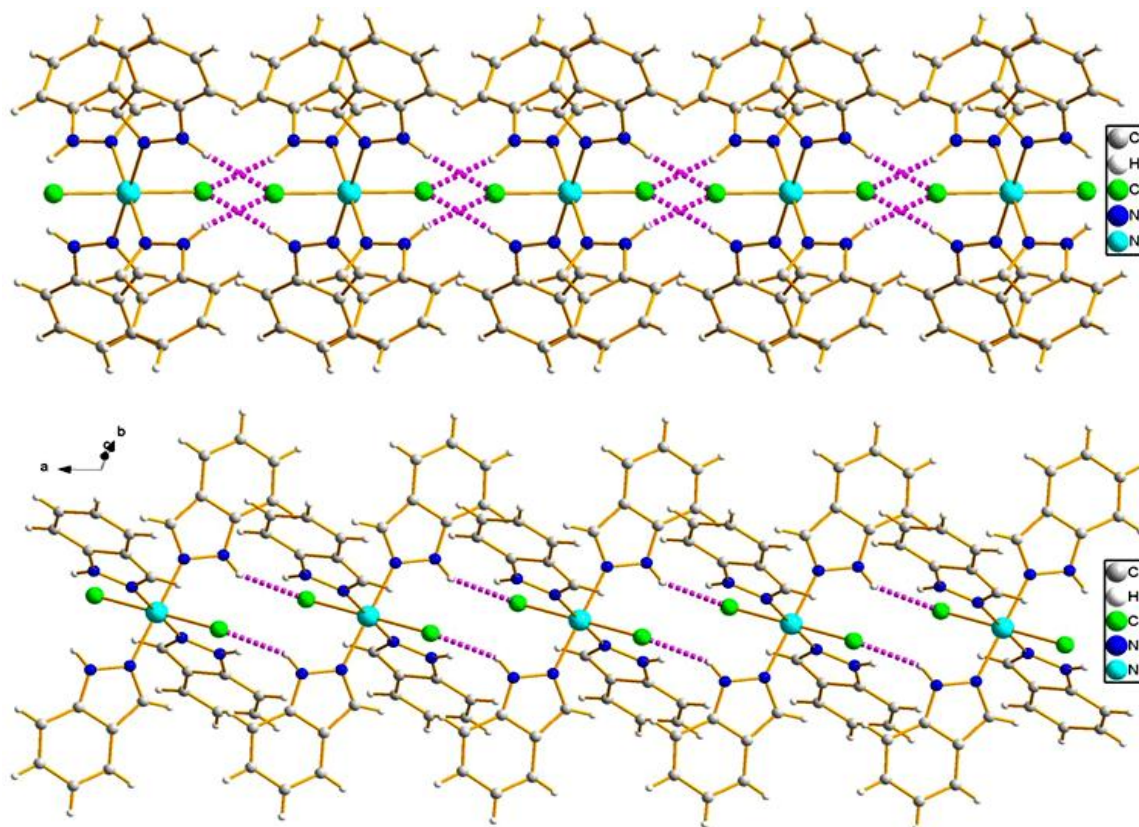
جدول شماره ۲. طول پیوندهای انتخابی /Å و زوایا /° برای کمپلکس ۱.

Bond	Distance/Å	Bond	Angle/°
Ni1—N3	2.091 (2)	Ni2—N7	2.095 (2)
Ni1—N1	2.105 (2)	Ni2—N5	2.098 (2)
Ni1—Cl1	2.4362 (11)	Ni2—Cl2	2.4332 (12)
N3—Ni1—N1i	86.50 (9)	N7ii—Ni2—N5	85.95 (9)
N3—Ni1—N1	93.50 (9)	N7—Ni2—N5	94.05 (9)
N3i—Ni1—Cl1	87.91 (7)	N7—Ni2—Cl2ii	89.39 (7)
N1i—Ni1—Cl1	90.06 (7)	N5—Ni2—Cl2	90.11 (7)
N1—Ni1—Cl1	89.94 (7)	N5—Ni2—Cl2ii	89.89 (7)
N3—Ni1—Cl1	92.09 (7)	N7—Ni2—Cl2	90.61 (7)
Cl1—Ni1—Cl1i	180.0	Cl2ii—Ni2—Cl2	180.0
N1—Ni2—N1i	180.000	N5—Ni2—N5ii	180.000
N3—Ni2—N3i	180.00	N7—Ni2—N7ii	180.00

تقارن کدهای: $i = -x+1, -y+1, ii = -z; -x+1, -y+2, -z+1$.

ساختار بوسیله چندین پیوند هیدروژنی بین مولکولی پایدار شده است آنیون کلرید به‌عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل می‌کند، داده‌های مربوط به پیوند هیدروژنی در جدول شماره ۳ خلاصه شده است. برهمکنش بین مولکولی پیوند هیدروژنی N—

H⁺...Cl منجر به تشکیل پلیمر زنجیری تک بعدی در طول محور a شده است (شکل ۵).

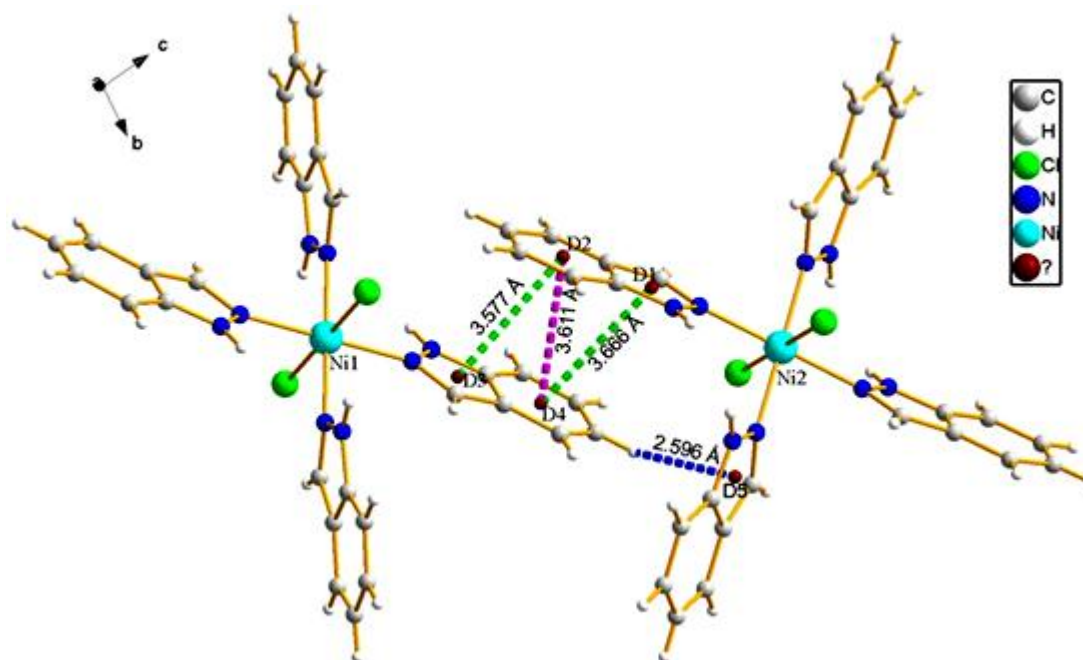


شکل ۵. ساختار یک بعدی پلیمرزنجیری که بخاطر تشکیل پیوند هیدروژنی بین ملکولی $N-H \cdots Cl$ در ساختار کریستالی کمپلکس ۱ بوجود آمده است.

جدول شماره ۳. موقعیت پیوندهای هیدروژنی (\AA , $^\circ$) ساختار کمپلکس ۱.

$D-H \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N2-H2n \cdots Cl1$	3.384(3)
$N4-H4n \cdots Cl1$	3.184(3)
$N6-H6n \cdots Cl2$	3.268(3)
$N8-H8n \cdots Cl2$	3.175(3)

انباشتگی کمپلکس ۱ در ساختار جامد کریستالی بوسیله سه برهمکنش $\pi-\pi$ بین حلقه‌های 1H-ایندازول (شکل ۳) با فاصله‌های $D1 \cdots D4 = 3.666 \text{\AA}$ ، $D2 \cdots D3 = 3.577 \text{\AA}$ و $D2 \cdots D4 = 3.611 \text{\AA}$ مشخص شده است. همچنین فاصله‌ی $D1-D4$ برابر با فاصله‌ی مراکز حلقه‌های آروماتیک در لیگاندهای ایندازول می‌باشد. علاوه براین، در ساختار کریستالی کمپلکس ۱ یک پیوند هیدروژنی قوی مابین ابر الکترونی π و هیدروژن بصورت $C-H \cdots \pi$ با فاصله‌ی پیوندی 2.596\AA برقرار شده است (شکل ۶).



شکل ۶: پیوندهای $C-H \cdots \pi$ (خط چین آبی رنگ) و $\pi \cdots \pi$ (خط چین صورتی و سبز رنگ) بین دو ملکول مستقل در ساختار کریستالی کمپلکس ۱.

۵. اطلاعات تکمیلی

کمپلکس ۱ با کد CCDC ۱۴۱۵۱۸۳ در پایگاه CCD ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری در رابطه با کمپلکس ۱ در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترس می‌باشد.

۶. تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید مدنی آذربایجان صمیمانه تشکر می‌نماید.

۷. مراجع

- [1] Trofimenko S (1999) Scorpionates: the coordination chemistry of poly(pyrazolyl) borate ligands. Imperial College Press, London
- [2] Trofimenko S., Polyhedron 23 (2004) 197.
- [3] Maffett L.S., Gunter K.L., Kreisel K.A., Yap G.P.A., D. Rabinovich, Polyhedron 26 (2007) 4758.
- [4] Harding D.J., Harding P., Adams H., Tuntulani T., Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 3335.
- [5] Khramov D.M., Lynch V.M., Bielawski C.W., Organometallics 26 (2007) 6042.
- [6] Bittermann A., Härter P., Herdtweck E., Hoffmann S.D., Herrmann W.A., J.Organomet. Chem. 693 (2008) 2079.
- [7] Fraga S., Malli G., Many-Electron Systems: Properties and Interactions,

Saunders, Philadelphia, 1968.

[8] Mossin S., Weihe H., Barra A.-L., J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8764.

[9] Ganyushin D., Neese F., J. Chem. Phys. 125 (2006) 024103.

[10] Hossaini Sadr M, Soltani B, Jalili A, Nejadghafar F, Kia R, Engle JT, Ziegler Ch, (2012) Transit Met Chem 37:611-617.

[11] Bergner S, Wolmershauser G, Kelm H, Thiel WR, (2008) Inorg Chim Acta 361:2059- 2069.

[12] Nelana SM, Darkwa J, Guzei IA, Mapolie SF, (2004) J Organomet Chem 689:1835-1842.

[13] Allen FH, (2002) Acta Cryst B58:380-388.

[14] Hossaini Sadr M, Soltani B, Gao S, NG SW (2008) Acta Cryst E64:m109.

[15] Bikas R, Hosseini-Monfared H, Siczek M, Gutiérrez A, Krawczyk MS, Lis T, (2014) Polyhedron 67:396-404.

[16] Conley RT, (1966) Infrared Spectroscopy, Allyn & Bacon, Boston.

