

سنتز و بررسی ساختار بلوری ترکیب سوپرامولکولی هسته-پوسته از نانوخوشه پلی‌اکسوآنادات

فائزه مقزی*، فرنام زمانی فروشانی، ژانت سلیمان نژاد*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۴/۱۰)

چکیده: ترکیب سوپرامولکولی از وانادیوم (V) با فرمول [حلال] $[(CH_3)_2NH_2]_4[V_{16}O_{42}(SO_4)_2(O)]$ (ترکیب ۱) در سامانه بلوری چارگوشی، گروه فضایی $P4_2/nmm$ با دو مولکول در هر یاخته یک ($Z=2$) متبلور شد. مقدار R نهایی ترکیب ۱ برای ۲۲۱۴ بازتاب مستقل برابر با ۰/۰۴۸ است. واحد بی‌تقارنی این ترکیب شامل نیمی از کاتیون دی‌متیل‌آمونیم، یک چهارم آنیون سولفات، بخشی از خوشه وانادیوم و مولکول‌های آب است. در ساختار سوپرامولکولی ترکیب ۱، هر کاتیون دی‌متیل‌آمونیم از طریق پیوندهای هیدروژنی بین دو خوشه پلی‌اکسوآنادات پل شده است و آنیون‌های سولفات نقشی کلیدی دارند، زیرا ساختار سوپرامولکولی چارگوشی در راستای این آنیون‌ها گسترش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: شیمی سوپرامولکولی؛ وانادیوم؛ پلی‌اکسوآنادات؛ ساختار بلوری.

مقدمه

در ۲۰ سال گذشته، تعداد پژوهش‌هایی که پلی‌اکسومتالات‌ها را با فعالیت‌های ضد سرطانی، ضد باکتریایی و ضد ویروسی توصیف می‌کنند، در حال افزایش است [۹]. پلی‌اکسومتالات‌ها اکسو خوشه‌هایی از یون‌های فلزهای واسط چون تنگستن، مولیبدن و وانادیوم، هستند که ساختارهای متنوعی با طیف وسیعی از کاربردها، از علوم محیطی تا علوم پزشکی را تشکیل می‌دهند [۱۰-۱۲]. طی سال‌ها، پلی‌اکسومتالات‌ها ویژگی‌های مفیدی در درمان سرطان نشان داده‌اند و حتی برای شیمی‌درمانی غده‌های جامد (برای مثال در سرطان معده و سرطان پانکراس) [۱۳] و همچنین در برابر ویروس‌ها (چون ویروس هرپس سیمپلکس، ویروس نقص ایمنی انسانی، آنفولانزا، سندرم حاد تنفسی شدید، و باکتری‌های مقاوم به دارو مانند استافیلوکوکوس اورئوس) مقاوم به متی‌سیلین و مقاوم به وانکومایسین استافیلوکوکوس اورئوس) [۱۴] مجوز استفاده داشته‌اند.

ترکیب‌های کوئوردیناسیونی وانادیوم که به انواع لیگاندهای آلی از طریق گروه‌های عاملی O، N یا S کوئوردینه می‌شوند،

شیمی فراذره‌ای (سوپرامولکولی) در مورد سامانه‌هایی شامل دو یا چند مولکول یا یون است و با هدف درک ویژگی‌های این انبوه‌های مولکولی تعریف می‌شود. در شیمی فراذره‌ای به گستره‌ی فرامولکولی از شیمی پرداخته می‌شود و تمرکز بر سامانه‌های شیمیایی شامل چند جزء با زیر واحدهای مولکولی است [۱، ۲].

مهندسی بلور علم نظم بخشیدن به تبلور گونه‌های شیمیایی است. درک هدفمند ارتباط میان شکل مولکول، تقارن و ماهیت نیروهای بین مولکولی کلید طراحی موفق مواد بلورین است. توانایی در طراحی ساختار بلوری تا حد بسیاری وابسته به نگرش فراذره‌ای به ساختار بلوری به عنوان ترکیبی از تعداد زیادی برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی با قدرت‌های متفاوت است [۳-۷]. دو شاخه مجزا از مهندسی بلور معدنی که با اصول طراحی سر و کار دارند جامدات آلی و جامدات معدنی هستند. ترکیب‌های کوئوردیناسیونی و پلی‌اکسومتالات‌ها سهم عمده‌ای از مهندسی بلور معدنی دارند [۸].

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۶۶۴۹۵۲۹۱، شماره: ۰۲۱۶۶۹۷۲۰۷۴، پست الکترونیکی: faeze.moghzi@ut.ac.ir، jsolimannejad@ut.ac.ir

بحث و بررسى

ساختار بلورهای چاروجهی ترکیب ۱ به روش بلورنگاری با پراش پرتو ایکس تک بلور تعیین شد. ترکیب ۱ در سامانه بلوری چارگوشی با گروه فضایی $P4_2/nmm$ متبلور شده است. اندازه یاخته یکه و سایر داده‌های بلورنگاری ترکیب ۱ در جدول ۱ آورده شده است. مقدار R نهایی این سامانه بلوری به ازای ۲۲۱۴ بازتاب مستقل برابر با ۰/۰۴۸ است. ساختار مولکولی و واحد بی‌تقارنی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی‌های بلورنگاری ترکیب ۱ نشان می‌دهد که واحد بی-تقارنی شامل بخشی از خوشه وانادیوم (شکل ۱ ب؛ گفتنی است که اتم‌های مشخص شده به طور کامل در واحد بی تقارن قرار ندارند و به دلیل حضور هر یک بر عناصر تقارنی متفاوت شامل صفحه آینه‌ای، صفحه لغزش، محورهای دوران محض ۴ و ۲، سهم حضور مشخص نشده است)، نیمی از کاتیون دی‌متیل‌آمونیم که در اثر آبکافت حلال DMF در آب و دمای بالا تشکیل شده‌اند، یک چهارم آنیون سولفات و مولکول آب است.

در ساختار مولکولی ترکیب ۱، درون حفره‌های $[V_{16}O_{42}]^{4+}$ گروه‌های سولفات آزاد وجود دارند. مجموع بار منفی $[V_{16}O_{42}]^{4+}$ و آنیون سولفات با شش کاتیون دی‌متیل‌آمونیم^۱ خنثی می‌شود. در این ترکیب، یون‌های دی‌متیل‌آمونیم در ساختار به عنوان یون مخالف بار مثبت لازم برای خنثی کردن بارهای منفی پلی‌آنیون‌ها را تامین می‌کنند.

هر پلی‌اکسووانادات از اتصال لبه‌ها و کنج‌های ۱۶ هرم مربعی $V^V O_5$ ساخته می‌شود. در این هرم مربعی، پیوندهای $V-O$ شامل سه پیوند کمی کوچکتر از ۲ Å، یکی حدود ۱/۷ Å، و یک پیوند وانادیل ($V=O$) حدود ۱/۶ Å هستند. محاسبه پیوندهای لایه ظرفیت خوشه $[V_{16}O_{42}]^{4+}$ ، همه یون‌های وانادیوم در حالت اکسایشی +۵ هستند [۱۱].

به دلیل توانایی دارویی آن‌ها در درمان دیابت، سرطان، بیماری‌های انگلی، عفونت‌های باکتریایی و ویروسی، اختلال‌های قلبی-عروقی و آسیب‌های ستون فقرات بسیار مورد توجه بوده‌اند [۱۵]. در خانواده پلی‌اکسووانادات‌ها، آنیون‌ها از اجزای چاروجهی $\{VO_4\}$ یا هرمی مربعی $\{VO_5\}$ ، و یا هشت وجهی $\{VO_6\}$ برای تولید الیگومرهای کوچک یا پلی‌اکسووانادات‌های بزرگ‌تر تشکیل شده‌اند. پلی‌اکسووانادات‌ها اگرچه به طور کلی دربردارنده وانادیوم با حالت اکسایشی +۵ هستند، به تازگی با هر دو حالت اکسایش $V(IV)$ و $V(V)$ نیز گزارش شده‌اند [۱۶]. با توجه به کاربردهای گسترده خوشه‌های وانادیوم و ساختارهای هیبریدی آن‌ها در زمینه‌های مختلف به ویژه در سامانه‌های زیستی، ساختار قفسی شکل هسته-پوسته‌ی جدیدی با فرمول [حلال] $[V_{16}O_{42}]_4[(CH_3)_2NH_2]_4$ (SO₄).2(O) سنتز و ساختار بلوری آن به روش پراش پرتو ایکس تک بلور تعیین شد.

روش آزمایش

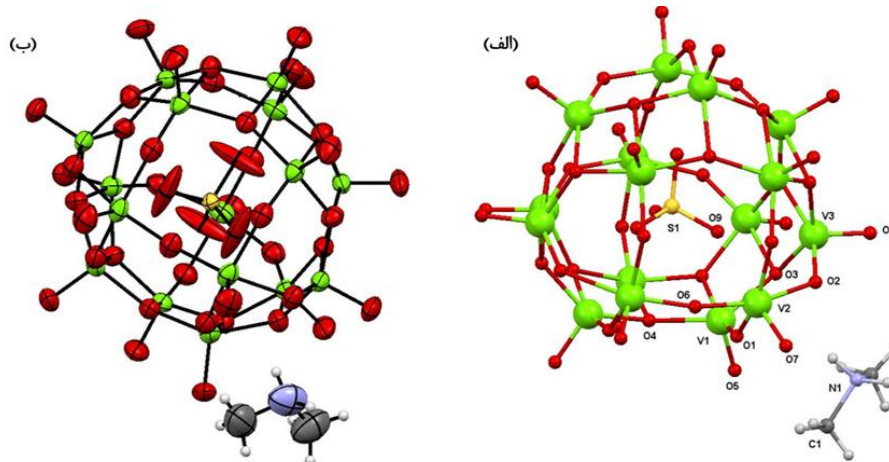
همه مواد مورد نیاز در این پژوهش شامل وانادیل سولفات پنج آبه، ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید و حلال دی‌متیل فرامید (DMF) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده گردیدند. ترکیب ۱ از واکنش نمک $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ با لیگاند ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید با نسبت مولی ۲:۱ به روش حلال گرمایی سنتز شد. به این منظور، محلولی از ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید (۳ mg، ۱۶۸ μmol، ۲) در ۱۰ میلی‌لیتر DMF به مدت ۱۰ دقیقه تقطیر شد. سپس نمک $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (۲۵۰ mg، ۲۵۰ μmol، ۱) به محلول درون بالن اضافه شد و برای یک ساعت دیگر همزده شد. محلول پایانی به ظرف اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ °C قرار داده شد. پس از سرد شدن تک بلورهای نارنجی از محلول واکنش جدا شد (بازده ۵۱٪).

الگوی پراش پرتو ایکس با پراش سنج PANalytical X'Pert Pro با پرتو مس $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) و آشکارساز X'Celerator در گستره زاویه‌ای $2\theta = 5^\circ - 20^\circ$ به دست آمد. داده‌های XRD تک بلور با پراش‌سنج KUMA KM4 و تابش لامپ $Mo K\alpha$ جمع‌آوری شد.

^۱ دو یون دی‌متیل‌آمونیم درون حفره پلی‌آنیون از روش فشرده‌گی (اسکویز) تعیین شده‌اند و مکان دقیق آنها مشخص نیست (در فرمول به صورت حلال مشخص شده‌اند).

جدول ۱ داده‌های بلوری ترکیب ۱.

$V_{16}O_{42} \cdot SO_4 \cdot 4(C_2H_8N) \cdot 2(O)$ [حلال]	فرمول
۱۷۹۹,۴۷	وزن فرمولی (گرم به مول)
چارگوشی	سامانه بلوری
$P4_2/nmm$	گروه فضایی
۲۹۵	دما (کلوین)
۱۳,۹۱۷۷ (۲)	ثابت a (آنگستروم)
۱۶,۴۰۷۹ (۵)	ثابت c (آنگستروم)
۳۱۷۸,۲۵ (۱۳)	حجم یاخته یکه (آنگستروم مکعب)
۲	تعداد واحد فرمولی در یاخته یکه
۲,۳۶	ضریب جذب ^{-۱} (میلی‌متر)
$0.17 \times 0.22 \times 0.24$	اندازه بلور (میلی‌متر مکعب)
۰,۰۴۸	مقدار R_f تعیین شده
۱,۰۱۰	مقدار WR_f تعیین شده
۰,۰۳۵	مقدار R_{int} تعیین شده
۱۹۴۶۴	تعداد کل بازتاب اندازه‌گیری شده
۲۲۱۴	تعداد بازتاب مستقل
۱۵۹۸	تعداد بازتاب با $[I > 2s(I)]$

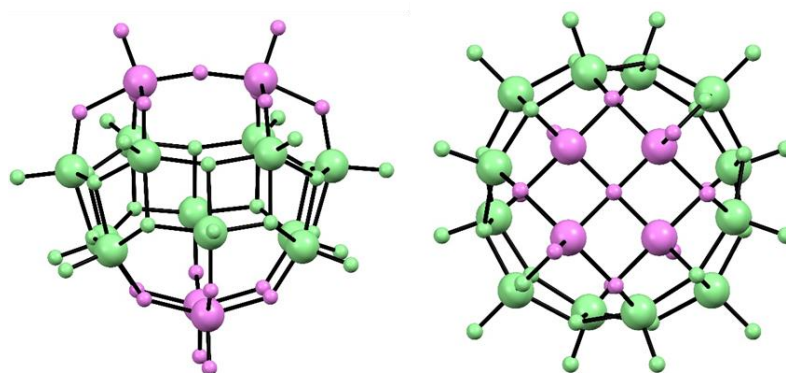


شکل ۱ (الف) نمایش اورتپ ترکیب ۱، (ب) واحد بی‌تقارنی در این ترکیب با نام‌گذاری اتم‌ها مشخص شده است (مولکول‌های آب برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند).

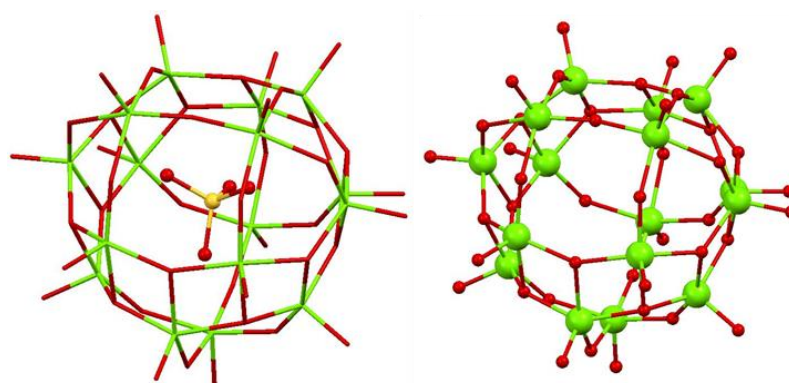
هسته-پوسته است که آنیون سولفات نقش هسته و آنیون $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ نقش پوسته را ایفا می‌کنند. در ساختار سوپرامولکولی این ترکیب، هر کاتیون دی‌متیل‌آمونیم با پیوندهای هیدروژنی $N1-H1 \cdots O1^i$ و $N1-H1 \cdots O2^{ii}$ (کدهای تقارنی در جدول ارائه شده‌اند) میان دو خوشه پلی‌اکسوانادات پل شده‌اند (شکل ۴). در جدول ۲ جزئیات پیوندهای هیدروژنی آورده شده‌اند.

ساختار پلی‌آنیون از دو واحد فرعی ساخته شده است (شکل ۲): یک حلقه ۱۲ عضوی از هرم‌های مربعی که در یک لبه مشترک هستند و دو دوتایی از هرم‌های مربعی که یک آنیون اکسو را به اشتراک می‌گذارند.

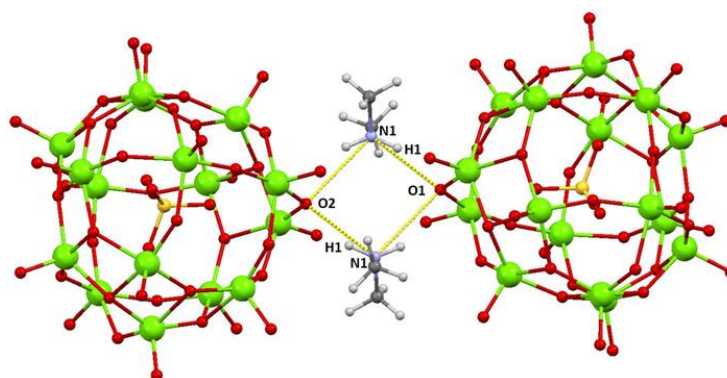
هرم‌های مربعی پلی‌اکسوانادات به دست آمده شکلی کروی با ۱۶ پیوند وانادیل پایانی که روی سطح بیرونی توپ قرار دارند را ایجاد می‌کنند. درون هر کره، یک گروه سولفات چار وجهی به دام افتاده است (شکل ۳). ساختار این ترکیب به صورت



شکل ۲ نمای $[V_{16}O_{42}]^{4+}$ که دو نوع زیر واحد ساختاری را نشان می‌دهد: حلقه ۱۲ عضوی از وانادیوم که با دو دوپار وانادیوم (بنفش رنگ) پوشانده شده است.



شکل ۳ نمایش کره $[V_{16}O_{42}]^{4+}$ در هر کره، یک گروه سولفات چار وجهی به دام افتاده است.



شکل ۴ پیوندهای هیدروژنی در ساختار ترکیب ۱.

جدول ۲ جزئیات پیوند هیدروژنی ترکیب ۱.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N1-H1 \cdots O1^i$	0.87 (1)	2.61 (4)	3.385 (2)	150 (6)
$N1-H1 \cdots O2^{ii}$	0.87 (1)	2.14 (4)	2.901 (6)	145 (7)

کدهای تقارنی: (i) $-y+1/2, -x+1/2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$.

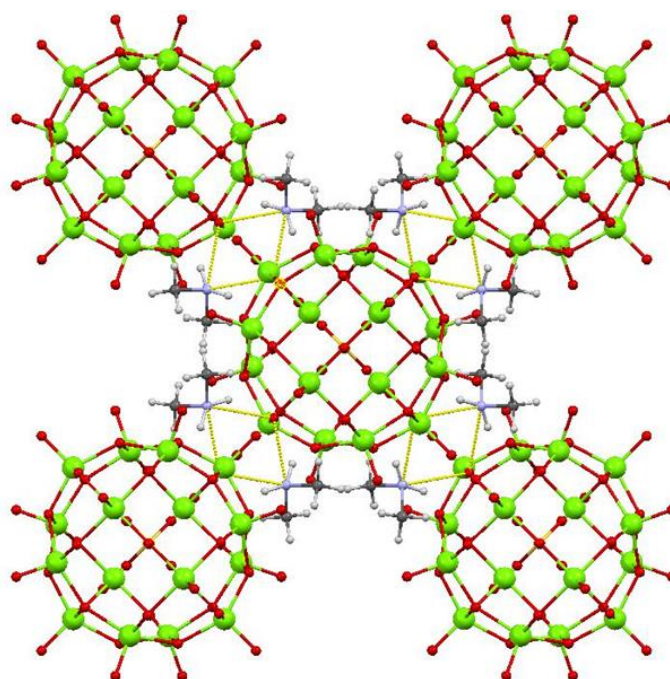
در ساختار ترکیب ۱، نقش جهت‌دهی در ساختار سوپرامولکولی را نیز دارد و ساختار سوپرامولکولی در راستای آنیون چاروجهی سولفات رشد می‌کند.

هر خوشه از طریق این پیوندهای هیدروژنی به ۴ خوشه دیگر به صورت چاروجهی متصل شده و منجر به رشد چاروجهی ساختار سوپرامولکولی می‌شود (شکل ۵). چنان که در شکل ۶ نشان داده شده است، آنیون سولفات افزون بر هسته

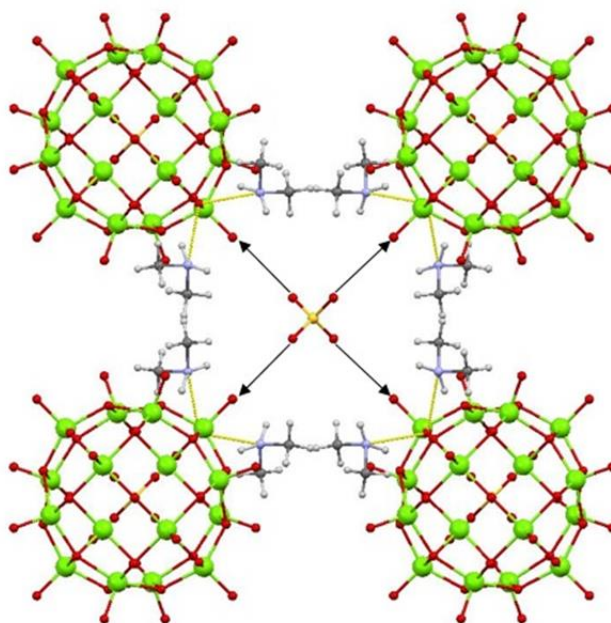
برداشت

ترکیب [حلال] $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{V}_{16}\text{O}_{42}](\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{O})$ (۱) با روش حلال گرمایی سنتز شده و ساختار بلوری آن به روش پراش پرتو ایکس تعیین گردید. ساختار به دست آمده را می توان ساختاری سوپرامولکولی دانست که پایداری خود را از برهم کنش های غیرکووالانسی بین بخش آنیونی $[\text{V}_{16}\text{O}_{42}]^{4-}$ و بخش کاتیونی دی متیل آمونیوم به دست آورده است. در ساختار

ترکیب ۱، آنیون سولفات افزون بر هسته، نقش جهت دهنده ساختار سوپرامولکولی را نیز دارد و این ساختار در راستای آنیون چاروجهی سولفات رشد می کند. این ترکیب قفسی شکل با ساختار هسته-پوسته امکان کاربردهای مختلف در زمینه کاتالیزگری و زیستی به ویژه به عنوان دارو در درمان بیماری های میکروبی را داراست [۱۷-۲۰].



شکل ۵ نمایش گسترش ساختاری ترکیب ۱ در اثر پیوندهای هیدروژنی N-H...O.



شکل ۶ نمایش گسترش ساختار در راستای اکسیژن های آنیون سولفات.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران به واسطه حمایت مالی در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [9] Aureliano M., Gumerova NI., Sciortino G., Garribba E., Rompel A., Crans DC. "Polyoxovanadates with emerging biomedical activities", *Coordination Chemistry Reviews*. (2021) p.214143.
- [10] Omwoma S., Gore CT., Ji Y., Hu C., Song YF., "Environmentally benign polyoxometalate materials", *Coordination Chemistry Reviews*. (2015) 17-29.
- [11] Moghzi F., Soleimannejad J., "Nanoscale synthesis of polyoxovanadate organic-inorganic hybrid for naked-eye dopamine detection." *Nanochemistry Research*. (2021) 1-8.
- [12] Farzaneh F., Moghzi F., "Investigation of the catalytic behavior of a Cu coordination polymer capped polyoxometalate as an oxidation catalyst" *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. (2016) 175-185.
- [13] Bijelic A., Aureliano M., Rompel A. "Polyoxometalates as potential next-generation metallodrugs in the combat against cancer", *Angewandte Chemie International Edition*. (2019) 2980-2999.
- [14] Yamase T., "Polyoxometalates active against tumors, viruses, and bacteria. *Biomedical inorganic polymers*", (2013) 65-116.
- [15] Rehder D., "Implications of vanadium in technical applications and pharmaceutical issues", *Inorganica Chimica Acta* (2017) 378-389.
- [16] Monakhov KY., Bensch W., Kögerler P. "Semimetal-functionalised polyoxovanadates", *Chemical Society Reviews*. (2015) 43-83.
- [17] Marrot J., Barthelet K., Simonnet C., Riou D. "Synthesis and structure determination of a new ball-shaped polyoxovanadate with a hexadecanuclear core", *Comptes Rendus Chimie*. (2005) 971-976.
- [18] Wang S-S., Yang G-Y., "Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions", *Chemical Reviews*. (2015) 4893-4962.
- [19] Rhule J. T., Hill C. L., Judd D. A., Schinazi R. F., "Polyoxometalates in Medicine", *Chemical Reviews*. (1998) 327-358.
- [20] Pessoa J. C., Etcheverry S., Gambino D. "Vanadium compounds in medicine", *Coordination Chemistry Reviews*. (2015) 24-48.
- [1] Pearce N., Champness N. R., "Surface Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Frameworks.", *Supramolecular Chemistry on Surfaces*. (2022) 199-218.
- [2] Notash B., "Synthesis, characterization and crystal structure determination of new coordination polymers of cadmium (II) based on pyridine hydrazide ligands", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*. (2019) 1001-1012.
- [3] Ivanov D.M., Bokach N.A., Y.u. Kukushkin V, Frontera A., "Metal Centers as Nucleophiles: Oxymoron of Halogen Bond-Involving Crystal Engineering." *Chemistry—A European Journal*. (2022) 24-35.
- [4] Moghzi F., Soleimannejad J., Emadi H., Janczak J., "0D to 3D PrIII metal-organic networks crystal engineered for optimal iodine adsorption", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. (2020) 779-788.
- [5] Moghzi F., Soleimannejad J., Sañudo E. V., Janczak J., "Dopamine Sensing Based on Ultrathin Fluorescent Metal-Organic Nanosheets", *ACS Applied Materials & Interfaces*. (2020) 44499-44507.
- [6] Moghzi F., Soleimannejad J., Janczak J., "Dual-emitting barium based metal-organic nanosheets as a potential sensor for temperature and anthrax biomarkers", *Nanotechnology*. (2020) 245706-245714.
- [7] Dana F., Soleimannejad J., Moghzi F., Taherzade S. D., Janczak J., "A new stable and reusable nanoscale Cu (II) coordination polymer as an efficient dye adsorbent ", *Inorganica Chimica Acta*. (2020) 119716.
- [8] Dolbecq A., Dumas E., Mayer CR., Mialane P., "Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications", *Chemical reviews* 110 (2010) 6009-6048.