



سنتر، شناسایی و ساختار بلوری جفت یون انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات

زهرة دریکوند*، آزاده آزادبخت

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرمآباد

(دریافت مقاله: ۹۴/۴/۱۰، نسخه نهایی: ۹۴/۶/۵)

چکیده: جفت یون انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات (۱) از واکنش ۹-آمینو آکریدین، آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید و نیترات روی (نسبت مولی ۱:۱:۱) در مخلوط حلال‌های آب/متانول و در شرایط بازتابی تهیه شد. شناسایی ترکیب انتقال پروتون با استفاده از روش‌های تجزیه‌ی عنصری، طیف سنجی IR و پراش پرتو X تک بلور آن انجام شد. اطلاعات بلوری برای این ترکیب در ۱۰۰ K جمع آوری شده است. این ترکیب در سیستم بلوری مونوکلینیک، گروه فضایی C2/c و با هشت مولکول در سلول واحد تبلور یافته و پارامترهای سلول واحد آن عبارتند از $\beta = 109.057^\circ(1)$ ، $c = 19.481(1) \text{ \AA}$ ، $b = 14.342(8) \text{ \AA}$ ، $a = 15.336(9) \text{ \AA}$ مقدار نهایی R برای ۴۴۲۵ بازتابش‌های مستقل برابر ۰.۰۴۴ است. در ساختار این ترکیب انواع برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی و نیز یونی مانند پیوند هیدروژنی N-H...O، انباشتگی π - π ، و برهم‌کنش‌های کاتیون-آنیون وجود دارند. این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در بسط شبکه‌ی سه بُعدی در سیستم بلوری دارند.

واژه‌های کلیدی: آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید؛ جفت یون؛ ساختار بلوری؛ پیوند هیدروژنی.

مقدمه

تحت عنوان برهم‌کنش "شاه کلید"^۲ توصیف شده است [۶]. زیرا این ویژگی‌ها قادر به کنترل و سمت‌دهی ساختارهای خود-مجموعه ساز مولکولی می‌شود [۹]. این عامل اهمیت آن را در بررسی مهندسی بلور نیز نشان می‌دهد. نمونه‌های انباشت مولکولی وابسته به فرایند حیات و نانو مواد اهمیت این قضیه را آشکار می‌سازد [۱۰]. در همین راستا، تلاش‌های وسیعی برای تهیه و شناسایی جفت یون‌های انتقال پروتون و درک بهتر ماهیت نیروهای بین مولکولی موثر در تشکیل و پایداری این سیستم‌ها انجام شده است.

از این ترکیب‌های انتقالی پروتون، می‌توان به موارد $9H_2O$ [(dmpenH)(tartH)] که در آن tartH₂ تارتاریک اسید و dmpen ۲،۹-دی متیل-۱،۱۰-فنانترولین است [۱۱]، سیستم H_2O (acrH)(bteH₂) که در آن acr نشانه‌ی آکریدین

معماری ابرمولکولی براساس برهم‌کنش‌های نا هم ارزی مانند پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی π - π ، برهم‌کنش‌های هیدروفوب و نیز برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده بسیار جالب است و توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱-۵]. به طور کلی شیمی ابرمولکولی با برهم‌کنش‌های پیوندی نا هم ارز سروکار دارد و در مهندسی بلور، بیش از جنبه‌های دیگر شیمی ابرمولکولی اثر متقابل هم‌افزایی این برهم‌کنش‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد. در نبود هر برهم‌کنش غالب، تحلیل و پیش‌بینی ساختار بلوری بسیار دشوار خواهد بود. در میان برهم‌کنش‌های نا هم ارز حاکم بر انباشت مولکولی، پیوند هیدروژنی نقش اصلی را ایفا می‌کند [۶-۸]. در زمینه‌ی شیمی ابرمولکولی پیوند هیدروژنی به دلیل دارا بودن دو ویژگی قدرت به نسبت بالا و جهت دار بودن بالا

کربوکسیلات با استفاده از باز ۹-آمینوآکریدین (acr) و آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید (acraH) و روی نیترات در نسبت مولی ۱:۱:۱ تهیه شد. برای تهیهی این ترکیب ۲۲۳ mg (۲ mmol) از اسید در ۱۰ mL متانول حل شد. سپس به آرامی و قطره قطره به محلولی از ۱۹۴ mg (۲ mmol) ۹-آمینو آکریدین در ۵ mL متانول اضافه شد، محلول شفاف به دست آمد. سپس به این محلول ۲۹۶ mg نیترات روی در ۵ mL آب به آرامی و قطره قطره اضافه کردیم. که در نتیجه رسوب زرد رنگی حاصل شد. که در دمای 150°C واکنش صورت گرفت. رسوب تشکیل شده صاف و در کمترین مقدار دی متیل سولفوکسید حل شد. سپس آن را در دمای اتاق و در جای ثابتی قرار داده و پس از مدت ۱۰ روز بلورهای زرد رنگی تشکیل شدند. بلورها را صاف و سپس خشک کردیم تا با استفاده از روش‌های مختلف بررسی شوند. روش همنهشتی این جفت یون در شکل ۱ آورده شده است.

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی داده‌های طیفی

ترکیب انتقال پروتون همنهشت شده در دمای 320°C ذوب شد. داده‌های تجزیه عنصری بر اساس فرمول تجربی، $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ در جدول ۱ آورده شده است. در طیف IR ترکیب تمام قله‌های ضروری وابسته به آمین و کربوکسیلیک اسید دیده می‌شوند. طیف IR این ترکیب هیچ نوار جذبی در گستره‌ی 1700 cm^{-1} نشان نمی‌دهد و این نشان می‌دهد که گروه کربوکسیلیک اسید پروتون زدایی شده است.

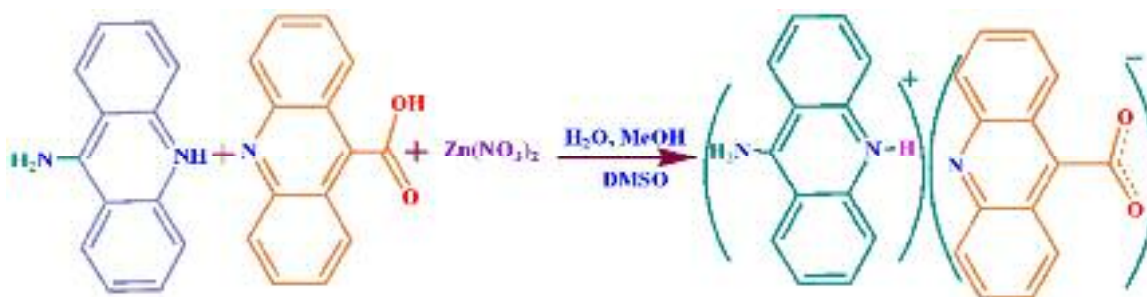
و btcH_2 بنزن-۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید [۱۲]، و $(\text{phenH})(\text{tarH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و phen-۱،۱۰-فنانترویلین [۱۳] و pydcH_2 (pydaH₂)(pydc) پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید و pyda-۶،۲-دی آمین [۱۴]، و سیستم‌های $(\text{tataH}_2)(\text{pydc})$ و $(\text{tataH})_2(\text{pydc})$ که tata ترکیب ۶،۴،۲-تری آمینو-۵،۳،۱-تری آزین (ملامین) است [۱۵] اشاره کرد. در این کار پژوهشی یک جفت یون انتقال پروتون از واکنش ۹-آمینوآکریدین و آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید تهیه شده است و انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی در ساختار آن بررسی شد.

بخش تجربی

کلیه‌ی مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف IR با استفاده از طیف‌سنج (IR) مدل Perkin-Elmer RXI در گستره‌ی $(4000-400\text{ cm}^{-1})$ با استفاده از قرص KBr ثبت شد. آنالیز عنصری با استفاده از Heraus CHN Pro اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری با پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker APEX II (تابش Mo-K α ، گرافیت تک فام، طول موج 0.71073 \AA و دمای 100 K) تعیین شد. داده‌ها با استفاده از برنامه‌های SAINT و APEX2 پردازش شد [۱۶]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه SADABS انجام گرفت [۱۶]، و ساختار با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL [۱۷] حل و اصلاح شد.

روش تهیه جفت یون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات

ترکیب انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-



شکل ۱ روش تهیهی جفت یون انتقال پروتون $(\text{acrH})^+(\text{acra})^-$.

جدول ۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب انتقال پروتون $(acrH)^+(acra)^-$

درصد وزنی	C	H	N
مقدار محاسبه شده	٪۷۷٫۶۸	٪۴٫۵۹	٪۱۰٫۰۷
مقدار تجربی	٪۷۶٫۸۰	٪۴٫۴۳	٪۹٫۸۰

به دست آمد. برای تهیه‌ی این ساختار مولکولی از آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید ($acrH$) و ۹-آمینو آکریدین ($acra$) استفاده شد، و سعی بر این بود که با استفاده از نمک روی نیترات یک ترکیب هم‌آرایی (کوئوردیناسیون) از این دو لیگاند تشکیل شود ولی ساختار بلوری نشان داد که فلز روی در تشکیل کمپلکس شرکت نکرده است و اسید و باز یک جفت یون جدید تشکیل داده‌اند (شکل ۲). داده‌های بلوری این ترکیب، طول پیوند و زوایای پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جدول‌های ۲ تا ۴ آورده شده‌اند. ساختار مولکولی این ترکیب نشان می‌دهد که گروه اسیدی پروتون زدایی شده است و این پروتون روی ازت حلقه ۹-آمینو آکریدین انتقال یافته است.

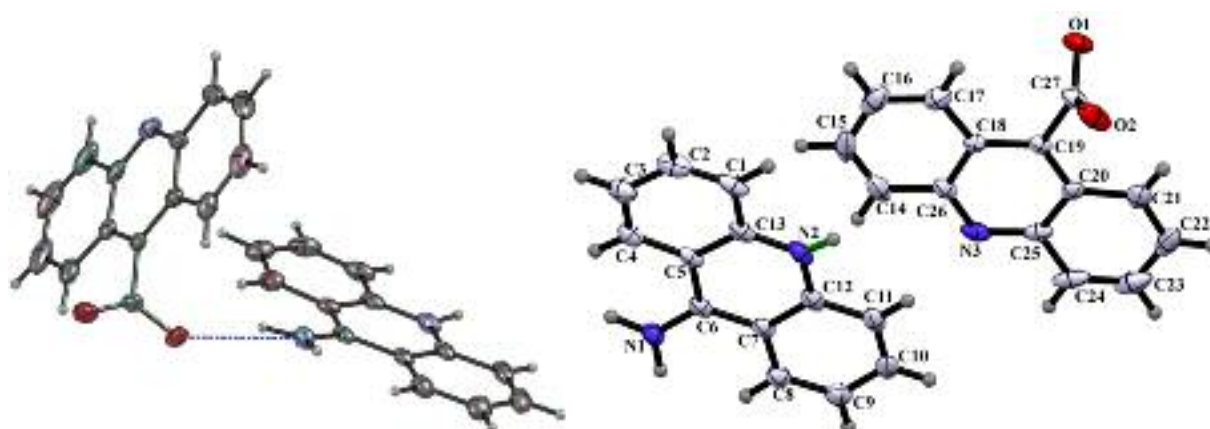
در گروه کربوکسیلات که پروتون زدایی شد، به علت پدیده هم‌توانی طول پیوند وابسته به $C=O$ افزایش یافته است و در نتیجه ارتعاش‌های وابسته به گروه کربوکسیل در بسامدهای پایین‌تر یعنی در 1627 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. قله‌ی ظاهر شده در 1333 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه COO^- وابسته است. ارتعاشات وابسته به گروه NH_2 در 3344 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. همچنین به علت وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه کربوکسیلات و گروه‌های آمینی ارتعاشاتی در محدوده‌ی 3533 cm^{-1} ظاهر می‌شوند.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به دست آمده از ترکیب انتقال پروتون، در اثر پراش پرتو X تک بلور آن‌ها شناسایی شده و فرمول $C_{27}H_{19}N_3O_2$

جدول ۲ داده‌های بلورشناسی ترکیب $(acrH)^+(acra)^-$

فرمول	$C_{13}H_{11}N_2 \cdot C_{14}H_8NO_2$
جرم فرمولی (گرم بر مول)	۴۱۷٫۴۵
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	$0.29 \times 0.09 \times 0.07$
سیستم بلوری	مونوکلینیک
گروه فضایی	$C2/c$
a (Å)	۱۵٫۳۳۵۷(۹)
b (Å)	۱۴٫۳۴۲۰(۸)
c (Å)	۱۹٫۴۸۱۴(۱۱)
β (°)	۱۰۹٫۰۵۷۰(۱۰)
حجم یاخته‌ی واحد (Å^3)	۴۰۵٫۰(۴)
تعداد مولکول در یاخته‌ی واحد	۸
چگالی (g/cm^3)	۱٫۳۶۹
دما (کلوین)	۱۰۰
مقادیر h, k, l	$-19 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 18, -24 \leq l \leq 24$
R_1	۰٫۰۴۳۴
WR_2	۰٫۰۰۹۴۴
R_{int}	۰٫۰۴۴
تعداد پارامترها	۳۰۱
تعداد بازتاب‌های کل	۱۳۷۳۸
گستره‌ی θ جمع‌آوری	۲ تا ۲۷



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب انتقال پروتون $(acrH)^+$ $(acra)^-$ با نمایش پیوند هیدروژنی.

جدول ۳ طول پیوندها (Å) و زاویه‌ی پیوندهای (°) مهم در ترکیب $(acrH)^+$ $(acra)^-$.

زاویه پیوند (°) طول پیوند (Å)

O1—C27	۱٫۲۵۸(۲)	C6—N1—H1N	۱۲۱٫۴(۱۲)
O2—C27	۱٫۲۴۵(۲)	C6—N1—H1N'	۱۱۸٫۹(۱۲)
N1—C6	۱٫۳۲۶(۲)	H1N—N1—H1N'	۱۱۹٫۸(۱۷)
N1—H1N	۰٫۹۸(۲)	C13—N2—C12	۱۲۲٫۴۵(۱۴)
N1—H1N'	۰٫۹۴(۲)	C13—N2—H2N	۱۱۸٫۶(۱۲)
N2—C13	۱٫۳۶۰(۲)	C12—N2—H2N	۱۱۸٫۴(۱۲)
N2—C12	۱٫۳۶۵(۲)	C25—N3—C26	۱۱۷٫۷۸(۱۴)
N2—H2N	۰٫۹۲(۲)	O2—C27—O1	۱۲۷٫۴۳(۱۵)
N3—C25	۱٫۳۴۱(۲)	O2—C27—C19	۱۱۶٫۷۴(۱۴)
N3—C26	۱٫۳۴۲(۲)	O1—C27—C19	۱۱۵٫۸۳(۱۴)

جدول ۴ پیوندهای هیدروژنی در ترکیب انتقال پروتون $(acrH)^+$ $(acra)^-$ (Å و °)

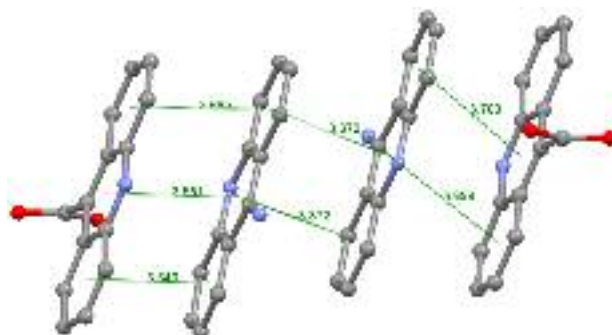
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1N'...O1 ⁱ	۰٫۹۴(۲)	۱٫۹۴(۲)	۲٫۸۴۰(۲)	۱۵۹٫۰(۱۷)
N1—H1N...O1 ⁱⁱ	۰٫۹۸(۲)	۱٫۹۴(۲)	۲٫۸۵۷(۱)	۱۵۴٫۷(۱۹)
N2—H2N...O2 ⁱⁱⁱ	۰٫۹۳(۲)	۱٫۸۵(۲)	۲٫۷۶۲(۲)	۱۷۲٫۱(۱۹)

(i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, y-1, -z+1/2$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$

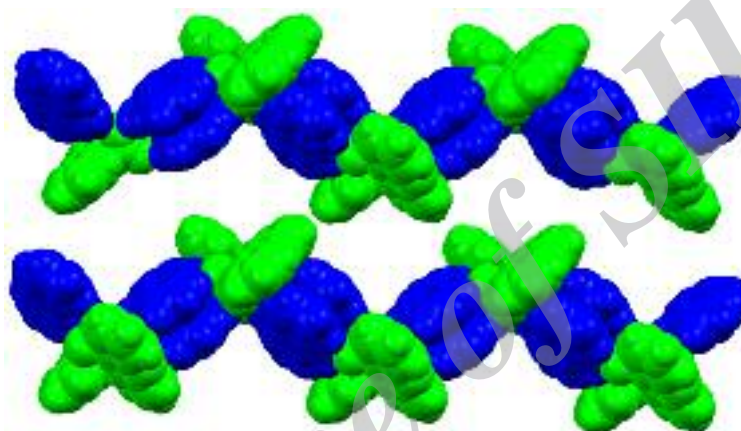
فاصله‌ی برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین مراکز حلقه‌های حلقوی از $3.700(10) \text{ \AA}$ - $3.372(10) \text{ \AA}$ است که در شکل ۳ آورده شده‌اند. پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ زنجیره‌های پلیمری زیگزاگ یک بعدی را تشکیل داده‌اند که در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند، در این زنجیره‌ها هر تکه آنیونی با استفاده از پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ به سه کاتیون وصل می‌شود.

ترکیب سنتز شده در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ و هشت مولکول در یاخته‌ی یک متیلور شده است. در نمودار انباشتگی این ترکیب پیوندهای هیدروژنی باعث تشکیل ساختارهای لایه‌ای از کاتیون‌ها و آنیون‌ها شده است. این برهم‌کنش‌ها موجب تشکیل ساختارهای اَبَرمولکولی خود مجموعه‌ساز می‌شوند که نقش بسیار مهمی در پایداری ترکیب دارند.

در این ساختار بلوری علاوه بر پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های یونی و $\pi-\pi$ بین حلقه‌های حلقوی وجود دارد.



شکل ۳ برهمکنش‌های π - π بین مراکز حلقه‌های آروماتیک ۹-آمینوآکریدینیم و آکریدین-۹-کربوکسیلات.



شکل ۴ نمایش زنجیره‌های یک‌بعدی تشکیل شده با استفاده از پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ (آبی کاتیون‌ها و سبز آنیون‌ها).

کند. این برهم‌کنش بین پیوند $C10-H10A$ از یک جزء کاتیونی با مرکز حلقه‌ی $C14-C18/C26$ از یک جزء آنیونی و با فاصله $H\cdots\pi$ در حدود 2.92 \AA تشکیل می‌شوند.

برداشت

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد 863979 به ثبت رسیده و از طریق آدرس قابل دریافت است. (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)

مراجع

- [1] Perpétuo G.J., Gonçalves R. S., Janczak J., "Supramolecular hydrogen-bonding network in 1-(diaminomethylene)thiuron-1-ium 4-hydroxybenzenesulfonate crystal" Journal of Molecular Structure 1096 (2015) 74-83.
- [2] Kaur G., Singh S., Sreekumar A., Choudhury A. R., "The evaluation of the role of $C-H\cdots F$

از آنجا که اکسیژن‌های گروه اسیدی $O1$ و $O2$ دارای پیوندهای هیدروژنی متفاوتی هستند، طول پیوندهای آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. به این دلیل که اتم $O1$ پیوندهای هیدروژنی بیشتری با بخش‌های کاتیونی همسایه تشکیل می‌دهند طول پیوند آن در $O1-C27$ نسبت به $O2-C27$ بیشتر است (جدول ۳ را ببینید). گستره‌ی زاویه‌ی پیوندهای $D-H\cdots A$ و $H\cdots A$ در این ترکیب نشان دهنده‌ی برهم‌کنش‌های هیدروژنی قوی در این ترکیب است. طول پیوند $D\cdots A$ در گستره‌ی $2.762(2) \text{ \AA}$ تا $2.840(2) \text{ \AA}$ تغییر می‌کند (جدول ۴). هر جزء آنیونی با استفاده از پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ به سه کاتیون وصل می‌شود.

تکه‌های آنیونی نیز از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف $C-H\cdots N$ با فاصله‌ی $H\cdots A$ 2.615 \AA ساختارهای حلقوی را تشکیل می‌دهند. در این ترکیب انتقال پروتون برهم‌کنش کننده‌ی $C-H\cdots\pi$ نیز نقش مهمی در پایداری این سیستم بلوری ایفا می‌کند.

- [11] Derikvand Z., Olmstead M. M., "Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline-1-ium) hydrogen (S,S)-tartrate nonahydrate", Acta Crystallographica E67 (2011) o87–o88.
- [12] Derikvand Z., Aghabozorg H., Attar Gharamaleki J., "Acridinium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate", Acta Crystallographica. E65 (2009) o1173.
- [13] Derikvand Z., Olmstead M. M., "1,10-Phenanthroline-1-ium hydrogen (S,S)-tartrate trihydrate and a correction", Acta Crystallographica E66 (2010) o185.
- [14] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Yap G. P. A., Rahbarnoochi H., "A novel pyridine containing self-assembling system: synthesis, characterization, X-ray crystal structure, ^{13}C solid phase NMR and solution studies", Journal of Molecular Structure 605 (2002) 133-149.
- [15] Sharif M. A., Aghabozorg H., Shokrollahi A., Kickelbic G., Moghimi A., Shamsipur M.,
- [16] "Novel Proton Transfer Compounds Containing 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid and Melamine and Their Pb^{II} Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Solution Studies", Polish Journal of Chemistry 80 (2006) 847-863.
- [17] Bruker (2007) APEX2, SAINT & SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [18] Sheldrick G.M., "A short history of SHELX", Acta Crystallographica A64 (2008) 112-122
- hydrogen bonds in crystal altering the packing modes in the presence of strong hydrogen bond" Journal of Molecular Structure 1106 (2016) 154–169.
- [3] Braga D., Maini L., Paganelli F., Tagliavini E., Casolari S., Grepioni F., "Organometallic building blocks for crystal engineering. Synthesis, structure and hydrogen bonding interactions in $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{OH})_2]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH})_2]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)))]$ and in the diaminecyclohexane salt $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})_2]^{2-}[(1S,2S)\text{-}(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{10}]^{2+} \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$ ", Journal of Organometallic Chemistry. 637-639 (2001) 609-615.
- [4] Eppel S., Bernstein J., "Statistical survey of hydrogen-bond motifs in crystallographic special symmetry positions, and the influence of chirality of molecules in the crystal on the formation of hydrogen-bond ring motifs", Acta Crystallographica B64 (2008) 50-56.
- [5] Derikvand Z., Dorosti N., Hassanzadeh F., Shokrollahi A., Mohammadpour Z., Azadbakht A., "Three new supramolecular compounds of copper (II), cobalt (II) and zirconium (IV) with pyridine-2,6-dicarboxylate and 3,4-diaminopyridine: Solid and solution states studies", Polyhedron 43 (2012) 140–152
- [6] Steed J. W., Atwood J. L., "Supramolecular Chemistry", J. Wiley & sons, (2000).
- [7] Krishnamohan Sharma C. V., "Crystal Engineering—Where Do We Go from Here?", Crystal Growth & Design 2 (2002) 465-474.
- [8] Desiraju G. R., "Crystal engineering: Outlook and prospects", Current Science, 81 (2001) 1038-1042.
- [9] Desiraju G. R., Steiner T., "The Weak Hydrogen Bond Structural Chemistry and Biology", Oxford, (1999).
- [10] Prodić B. K., Štefanić Z., Žinić M., "Hydrogen Bonding and Molecular Assemblies", Croatica Chemica Acta 77(3) (2004) 415-425.