



مطالعه نظری اندرکنش های غیر کووالانسی در دو ابر مولکول جیوه (II)

محمد چهکندی*^۱، بهزاد چهکندی^۲

^۱دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

^۲دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۳/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۴/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۴/۱۰

چکیده

مطالعه های مهندسی بلور به ماهیت اندرکنش های بین مولکولی و تاثیر آن ها در تشکیل ساختارهای بلوری می پردازند. شناخت، کنترل و ایجاد هدفمند اندرکنش های غیر کووالانسی طی مهندسی بلور، برای طراحی و تهیه ترکیب های جدید با ویژگی و عملکردهای دلخواه ضروری است. در ابتدا، ساختار کوچکترین قطعه ی مستقل (تک پار) برای ترکیب های کئوردیناسیونی $[Hg(8-aq)Br_2]$ (۱) و $[Hg_{2.5}(8-aq)I_5]_n$ (۲)؛ $\{8-aq = 8\text{-aminoquinoline}\}$ که در مجلات گزارش شده اند، به وسیله ی روش DFT بهینه شد. چون لیگاندهای انتهایی هالید در راستاهای متفاوتی در ساختارهای بلوری این ترکیب ها قرار گرفته اند و برای ساده سازی مبحث، ساختار قطعه های منتج شده ی متفاوتی از تک پارها بهینه شد. سپس برای بدست آوردن انرژی اندرکنش های بین مولکولی و پایدارترین ساختارها، ساختار قطعه های بزرگ تر (شبکه ها) ساختارهای بلوری که دارای تعداد مشخصی از تک پار مربوطه هستند، بهینه شد. در پایان، برای بررسی عمیق تر ساختار ترکیب های ۱ و ۲، اندرکنش های غیر کووالانسی و تاثیرهای متقابل آن ها به کمک محاسبه های شیمی کوانتومی سطح بالا به روش تابع چگال تصحیح شده ی پراکندگی (DFT-D) مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه نشان می دهد که اندرکنش های غیر کووالانسی گوناگونی از جمله پیوند هیدروژنی، پیوند غیرمستقر پشته سازی و اندرکنش های $X \cdots X$ ، تشکیل شبکه در کمپلکس های مطالعه شده را کنترل می کنند.

واژه های کلیدی: $[Hg(8-aq)Br_2]$ ، $[Hg_{2.5}(8-aq)I_5]_n$ ، اندرکنش های غیر کووالانسی، شبکه بلوری، انرژی پیوندی، DFT-D.

۱. مقدمه

های خوشه ای و بزرگ می شوند درحالی که اندرکنش های کووالانسی، مولکول های معمولی و کوچک را به وجود می آورند. اندرکنش های غیر کووالانسی در مولکول های خوشه ای بر ویژگی

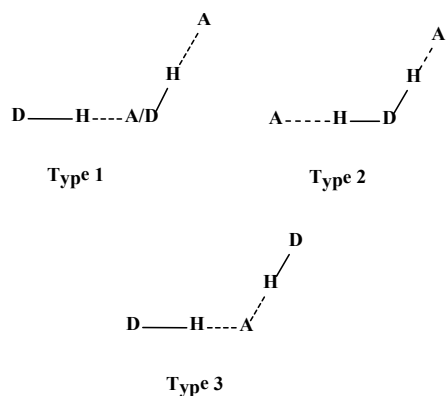
در شیمی نوین، اندرکنش های غیر کووالانسی در زمینه ی پژوهشی شیمی ابرمولکول ها و بررسی ساختارهای مولکولی مورد توجه هستند. اندرکنش های غیر کووالانسی باعث تشکیل مولکول

* عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

نشانی: دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، سبزوار، ایران.

تلفن: ۰۵۷۱-۴۰۰۳۱۷۰ پست الکترونیکی: chahkandimohammad@gmail.com

های جزء های تشکیل دهنده ی آن ها نیز موثرند. این اندرکنش ها، نخستین بار توسط جی. دی. وان در والس در قرن نوزدهم و برای بدست آوردن معادله ی حالت گازهای کامل کشف شد [۱]. برای استفاده از مهندسی بلور جهت توضیح و کنترل تشکیل مولکول های بزرگ، نیازمند درک دقیقی از اندرکنش های بین مولکولی هستیم [۲]. این زمینه ی پژوهشی به دلیل توانایی در طراحی ساختار مولکولی و کاربردهای گوناگون [۳-۵] به سرعت در حال گسترش است [۶-۱۲]. به وجود آوردن ساختارهای بلوری حاوی گونه های آلی و آلی-فلزی با ویژگی های مطلوب و سودمند مانند لومینسانس [۱۳]، لیزرهای غیر-خطی [۱۴] و مغناطیس [۱۵] نیازمند برنامه ریزی هدفمند برای طراحی ساختار یک بلور است. برای رسیدن به این مهم، اندرکنش های بین مولکولی جالب و گوناگونی مانند پیوندهای هیدروژنی و هالوژنی، $\pi\cdots\pi$ ، $CH\cdots\pi$ ، $CO\cdots\pi$ ، اندرکنش های آنیونی و کاتیونی... π به عنوان نیروی محرکه در خود انباشتگی شبکه های بلوری به کار رفته اند [۱۸-۱۶]. یکی از اندرکنش های بین مولکولی برای تشکیل مولکول های تک پار یا بسیار، اندرکنش هالید...جیوه است [۲۰-۱۹]. بررسی های پرتوی-X برای کمپلکس های (۱) $[Hg(8-aq)Br_2]$ و $[Hg_{2.5}(8-aq)I_5]_n$ (۲) نشان می دهند که اندرکنش های $\pi\cdots\pi$ ، هیدروژنی و هالوژنی، شبکه ها با بعدهای بیش تر را به وجود می آورند [۱۱]. لیگاند های آنیونی نقش بسزایی در مهندسی مواد ابر مولکولی جدید دارند، بنابراین در پژوهش پیش رو ما به اثر پیوند های قطبیده شده به وسیله ی آنیون های هالیدی در ساختار شبکه ی بلوری نهایی توجه کرده ایم. به علاوه حضور یون فلزی فعال $Hg(II)$ در ترکیب های انتخاب شده، امکان بررسی اندرکنش های غیر کووالانسی در فرایند رشد شبکه بلوری را فراهم می کند. موفقیت و شکست روش DFT برای مطالعه پیوند های هیدروژنی و اندرکنش های انباشته سازی در مورد رشته های DNA و آمینواسید ها بررسی شده است [۲۱]. محاسبه ها به روش DFT بسیار سریع تر از روش نظریه تابع موج (WFT) است، ضمن این که دقت نتیجه، خیلی به اندازه سری پایه به کار رفته بستگی ندارد، به علاوه می توان سرعت محاسبه را با استفاده از تابع های GGA (مانند BP86، BLYP و ...) افزایش داد [۲۱]. ضعف روش DFT، صحت کم انرژی های محاسبه شده برای اندرکنش های غیر کووالانسی به ویژه پیوند های



شکل ۱. آرایش اتم تسهیم شده در جزء های اندرکنش کننده از انواع پیوند هیدروژنی تقویت شونده (نوع ۱) و تضعیف شونده (نوع ۲ و ۳). A و D موضع های دهنده و پذیرنده را نشان می دهند [۱۱ و ۲۳].

۲. روش های محاسباتی

برای آغاز بهینه سازی ساختار به روش DFT، اتم های غیر هیدروژنی در ساختار بلوری ثابت شد و موقعیت اتم های هیدروژنی با استفاده از تابع B3LYP [۲۴-۲۶] و سری پایه LANL2TZ برای اتم جیوه و 6-311+G(d, p) برای اتم های دیگر بهینه شد. آنگاه فرایند زیر به کار رفت: در ابتدا ساختار کوچک ترین قطعه ی مستقل ساختار ترکیب ها به عنوان تک پار (mon_1 و mon_2) که دارای فرمول مولکولی یکسان با فایل بلور شناختی شده ی (CIF) آن ها است، بهینه شد. سپس برای محاسبه ی انرژی اندرکنش های بین مولکولی، قطعه های بزرگ تر به عنوان شبکه که دارای تعداد مشخصی تک پار هستند، بهینه شد. برای هر ساختار بلوری چندین قطعه در نظر گرفته شد تا تمام اندرکنش های غیر کووالانسی درگیر در رشد شبکه های بلوری لحاظ شود. روش B3LYP به دلیل صحت ساختار های بهینه شده و فرکانس های ارتعاشی بدست آمده، برای دسته ی بزرگی از سامانه های دارای پیوند هیدروژنی به کار برده شد [۲۷]. انرژی های اندرکنش ها به دلیل خطای انطباق سری پایه (BSSE) با استفاده از روش سنجش Boys-Bernardi تصحیح شد [۲۸]. برای در نظر گرفتن اثرهای پراکندگی، از تابع B3LYP-D [۲۹] به عنوان عامل تصحیح کننده ی پراکندگی در روش DFT استفاده شد. نرم افزار گوسین ۰۹ [۳۰] برای تمام محاسبه ها که با استفاده از مختصات بلورسنجی شده ی ترکیب های ۱ و ۲ آغاز شده بود، استفاده گردید.

۳. نتایج و بحث

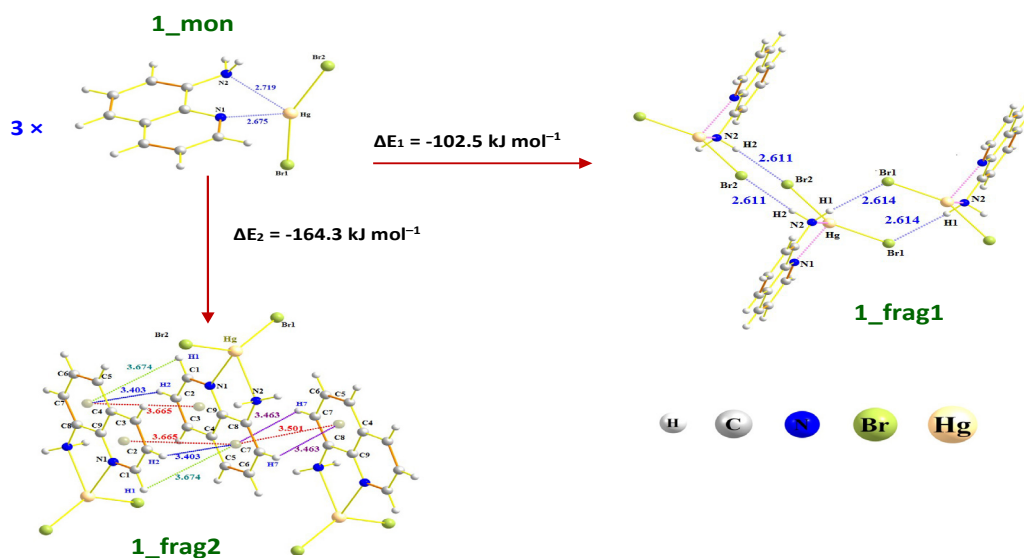
۳-۱. مطالعه ی نظری انرژی پیوندی اندرکنش های غیر کووالانسی و انرژی تشکیل شبکه بلوری

برای ارزیابی انرژی های پیوندی اندرکنش های غیر کووالانسی که تشکیل ساختار بلوری را کنترل می کنند، تک پار، قطعه ها و شبکه های ترکیب های ۱ و ۲ با استفاده از محاسبه های DFT-D مورد مطالعه قرار گرفتند. برای ۱ دو قطعه (frag1_1 و frag2_1) و برای ۲ سه قطعه (2-frag1، 2-frag2 و 2-frag3) از ساختار بلوری مربوطه استخراج شد. انرژی تشکیل شبکه های کمپلکس ها $(E_{\text{net}} = E_{\text{network}} - n \cdot E_{\text{monomer}})$ منفی است که نشان گر مطلوب بودن تشکیل شبکه ها به وسیله ی اندرکنش های غیر کووالانسی است.

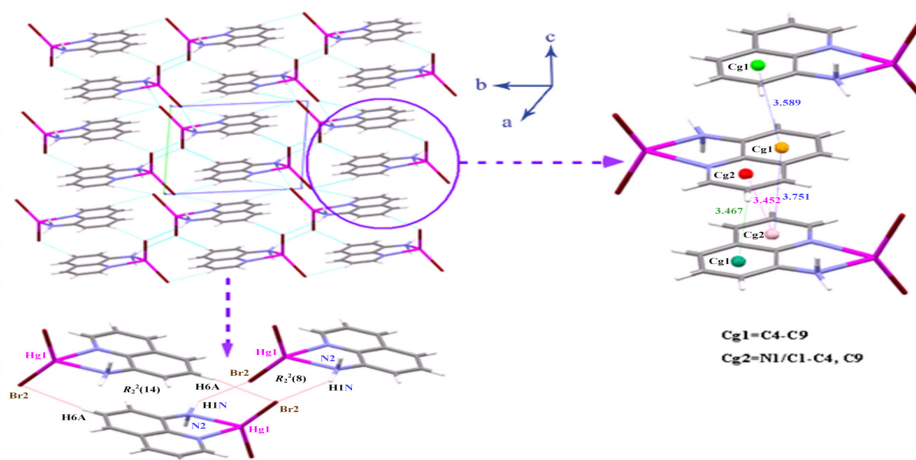
ساختارهای بهینه شده ۱ و ۲ توافق خوبی با ساختار های بلور شناخته شده ی آن ها نشان می دهند.

$$E_{\text{bin}} = E_{A \cdots B} (A \cdots B)^{A \cdot B} - E_{A \cdots B} (A)^A - E_{A \cdots B} (B)^B \quad (1)$$

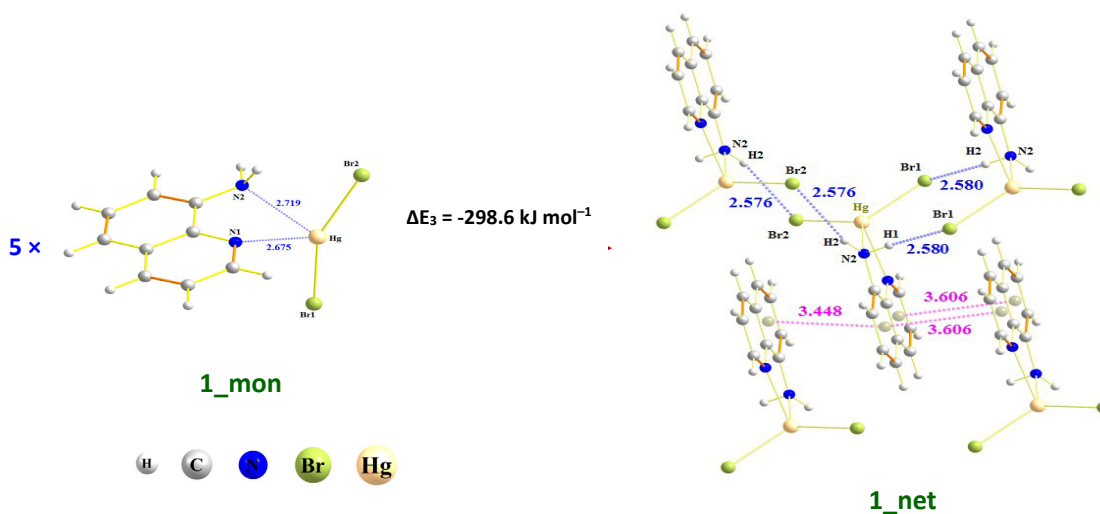
عبارت ها در پرانتز گونه ای را نشان می دهد که انرژی آن در جمله مربوط آمده است، بالا نویس سری پایه به کار رفته و زیر نویس ساختار بهینه شده را نشان می دهند. بنابراین انرژی پیوندی قابل محاسبه از معادله ی ۱، تفاوت بین انرژی کمپلکس $A \cdots B$ که به طور کامل برای سری پایه $A \cup B$ بهینه شده است و انرژی گونه های A و B که از بهینه سازی تک پار های مربوط به ترتیب برای سری های پایه A و B بدست آمده اند، محاسبه می شود. ساختار A و B از کمپلکس بدست می آید. حال به مطالعه ی انرژی تشکیل ترکیب های ۱ و ۲ از تک پار های مربوطه برای بررسی انرژی تشکیل شبکه و اثرهای متقابل اندرکنش های غیر کووالانسی بر یکدیگر می پردازیم. برای ترکیب ۱ طی معادله اول (ΔE_1) یک دسته ی دوتایی پیوند هیدروژنی $(N_2-H_1 \cdots Br_1, 2.614 \text{ \AA})$ و $(N_2-H_2 \cdots Br_2, 2.611 \text{ \AA})$ باعث پایداری $102.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ برای 1_frag1 نسبت به ترکیب ۱ می شود. همین طور، طی معادله ی ΔE_2 ، یک دسته ی دوتایی از هر یک از پیوند های $(C_7-H_7 \cdots \pi_{C_4-C_9}, 3.403 \text{ \AA})$ ، $(C_2-H_2 \cdots \pi_{C_4-C_9}, 3.463 \text{ \AA})$ ، $(C_1-H_1 \cdots \pi_{C_4-C_9}, 3.665 \text{ \AA})$ ، $(\pi_{C_4-C_9} \cdots \pi_{\text{pyridine}}, 3.674 \text{ \AA})$ و یک پیوند $(\pi_{C_4-C_9} \cdots \pi_{C_4-C_9}, 3.501 \text{ \AA})$ باعث انرژی پایداری به میزان $164.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ برای سه پار 1_frag2 نسبت به ترکیب ۲ می شوند (شکل ۱). می توان به یک نکته جالب اشاره کرد که ساختار صفحه مانند 1_frag1 و 1_frag2 در راستای صفحه ی بلوری ab (شکل ۲) به ترتیب به وسیله ی پیوندهای هیدروژنی و اندرکنش های غیر مستقر انباشته سازی تشکیل شده اند. در آخرین مرحله، با در نظر گرفتن شبکه ترکیب ۱ (1_net، شکل ۳) که حاوی تمامی پیوند های غیر کووالانسی است، مشخص می شود که اثر هم کاری و تقویت پیوند های هیدروژنی و انباشته سازی بر یکدیگر باعث پایداری بیش تر شبکه می شود. انرژی پایداری ناشی از این پیوند ها، از تفاوت انرژی تشکیل پنج بار (1_net) و مجموع انرژی پنج تک پار (1_mon) به میزان $298/60 \text{ kJ mol}^{-1}$ تخمین زده شد. توزیع این انرژی پایداری برای هر اندرکنش غیر کووالانسی



شکل ۱. معادله های به کار رفته برای بررسی اندرکنش های غیر کووالانسی متفاوت در ترکیب ۱ (طول پیوند ها بر حسب Å).



شکل ۲. نمایی از ترکیب ۱ که تجمع در صفحه ی ab را نشان می دهد [۱].



شکل ۳. انرژی تشکیل 1_net (طول پیوند ها بر حسب Å).

جدول ۱. پیوند ها (Å) و زاویه ها (°) تجربی و بهینه شده در سطح B3LYP/6-311+G (d,p)/LANL2TZ برای ترکیب های ۱ و ۲.

1	Experimental	Calculated	2	Experimental	Calculated
Hg(1)-N(1)	2.375(4)	2.675	Hg(1)-N(1)	2.287(12)	2.264
Hg(1)-N(2)	2.419(4)	2.719	Hg(1)-N(2)	2.420(15)	2.405
Hg(1)-Br(2)	2.5193(5)	2.426	Hg(1)-I(2)	2.6907(10)	2.640
Hg(1)-Br(1)	2.5377(5)	2.441	Hg(1)-I(1)	2.6962(10)	2.663
N(1)-C(1)	1.325(6)	1.322	Hg(2)-I(3)	2.6244(10)	2.607
N(1)-C(9)	1.367(6)	1.353	Hg(2)-I(4)	2.6350(10)	2.623
N(2)-C(8)	1.433(6)	1.407	Hg(2)-I(2)	3.2200(11)	3.380
N(2)-H(1N)	0.9000	0.910	Hg(3)-I(5)	2.6057(8)	2.729
N(2)-H(2N)	0.8999	0.912	N(1)-C(1)	1.29(2)	1.273
N(1)-Hg(1)-N(2)	70.82(13)	63.46	N(1)-C(9)	1.351(18)	1.357
N(1)-Hg(1)-Br(2)	101.48(9)	101.03	N(2)-C(8)	1.43(2)	1.406
N(2)-Hg(1)-Br(2)	123.46(10)	116.14	N(2)-H(1N)	0.9000	0.905
N(1)-Hg(1)-Br(1)	110.51(9)	104.06	N(2)-H(2N)	0.8999	0.909
N(2)-Hg(1)-Br(1)	95.41(10)	88.55	N(1)-Hg(1)-N(2)	72.5(4)	70.19
Br(2)-Hg(1)-Br(1)	136.264(16)	150.16	N(1)-Hg(1)-I(2)	112.3(3)	109.40
C(1)-N(1)-C(9)	118.8(4)	120.31	N(2)-Hg(1)-I(2)	118.4(3)	120.46
C(1)-N(1)-Hg(1)	123.5(3)	120.65	N(1)-Hg(1)-I(1)	118.1(3)	115.79
C(9)-N(1)-Hg(1)	117.4(3)	114.89	N(2)-Hg(1)-I(1)	107.5(3)	109.32
C(8)-N(2)-Hg(1)	113.6(3)	111.60	I(2)-Hg(1)-I(1)	119.30(3)	122.64
C(8)-N(2)-H(1N)	100.4	109.36	I(3)-Hg(2)-I(4)	161.95(4)	166.57
Hg(1)-N(2)-H(1N)	100.7	105.70	I(3)-Hg(2)-I(2)	103.07(3)	108.69
C(8)-N(2)-H(2N)	136.0	125.38	I(4)-Hg(2)-I(2)	92.23(3)	95.82
Hg(1)-N(2)-H(2N)	99.8	92.54	I(1)#1-Hg(2)-I(2)	82.62(3)	81.30
H(1N)-N(2)-H(2N)	100.7	104.62	Hg(1)-I(2)-Hg(2)	108.67(3)	111.52
			C(1)-N(1)-C(9)	117.0(16)	117.23
			C(1)-N(1)-Hg(1)	124.0(13)	126.28
			C(9)-N(1)-Hg(1)	118.4(9)	115.37
			C(8)-N(2)-Hg(1)	111.0(10)	110.94
			C(8)-N(2)-H(1N)	109.3	112.83
			Hg(1)-N(2)-H(1N)	109.5	108.46
			C(8)-N(2)-H(2N)	109.4	109.27
			Hg(1)-N(2)-H(2N)	109.5	107.42
			H(1N)-N(2)-H(2N)	108.1	107.66

جدول ۲. انرژی (E_{BSSE}, kJmol⁻¹), فاصله (d, Å) و زاویه (°) برای اندرکنش های غیر کووالانسی ترکیب های ۱ و ۲.

	d(H...A)	< (DHA)	Binding Energy (E _{BSSE})
ترکیب ۱			
N ₂ -H ₂ ...Br ₂	2.572	146.73	-28.31
N ₂ -H ₁ ...Br ₁	2.580	163.25	-28.04
C ₂ -H ₂ ...π _{C4-C9}	3.357	82.70	-22.53
C ₇ -H ₇ ...π _{C4-C9}	3.413	78.42	-21.76
π _{C4-C9} ...π _{C4-C9}	3.448	180.00	-21.24
π _{C4-C9} ...π _{Pyridine}	3.606	180.00	-19.33
C ₁ -H ₁ ...π _{C4-C9}	3.622	79.30	-18.71

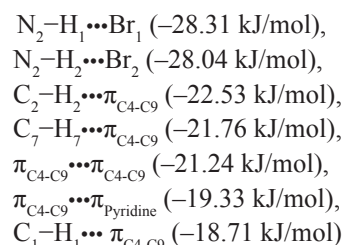
ادامه جدول ۲.

ترکیب ۲			
$N_2-H_1 \cdots I_3$	3.328	163.52	-22.77
$C_6-H_6 \cdots \pi_{\text{Pyridine}}$	3.374	81.93	-22.29
$\pi_{C4-C9} \cdots \pi_{C4-C9}$	3.480	180.00	-20.92
$\pi_{C4-C9} \cdots \pi_{\text{Pyridine}}$	3.715	180.00	-17.67
$I_1 \cdots I_5$	3.759	180.00	-14.98
$I_4 \cdots I_4$	4.022	180.00	-13.86

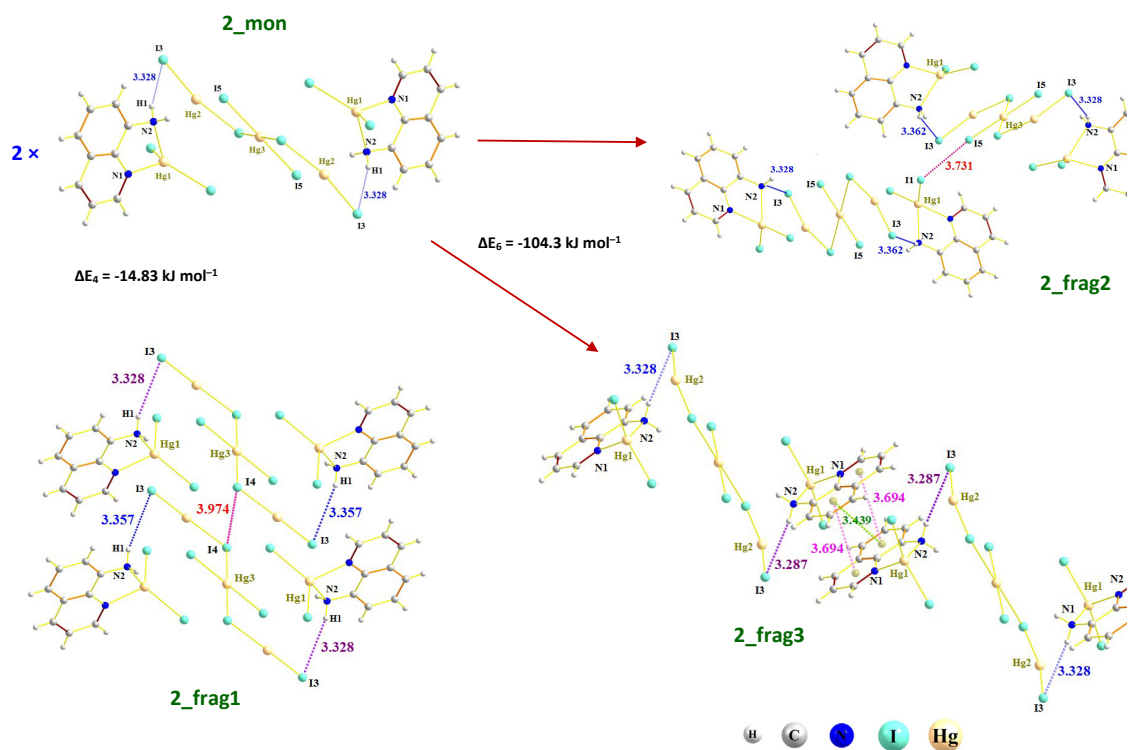
در گیر به این صورت است:

گزارش شده در نشریات قوی تر است [۳۱]. دلیل این امر حضور یون فلزی فعال $Hg(II)$ است که با قطبی کردن اتم ید و افزایش بیش از معمول حفره- σ ، آن را به خود نزدیک کرده و طول $I_1 \cdots I_5$ را از مجموع شعاع های وان در والس اتم های ید کوتاه تر می کند [۳۲]. این اندرکنش هم راه با اندرکنش های غیر مستقر انباشته سازی از 2-frag3 ($\Delta E_5 = -104.31 \text{ kJ mol}^{-1}$)، 2_net را به میزان $130/9 \text{ kJ mol}^{-1}$ پایدار می کند (شکل ۵).

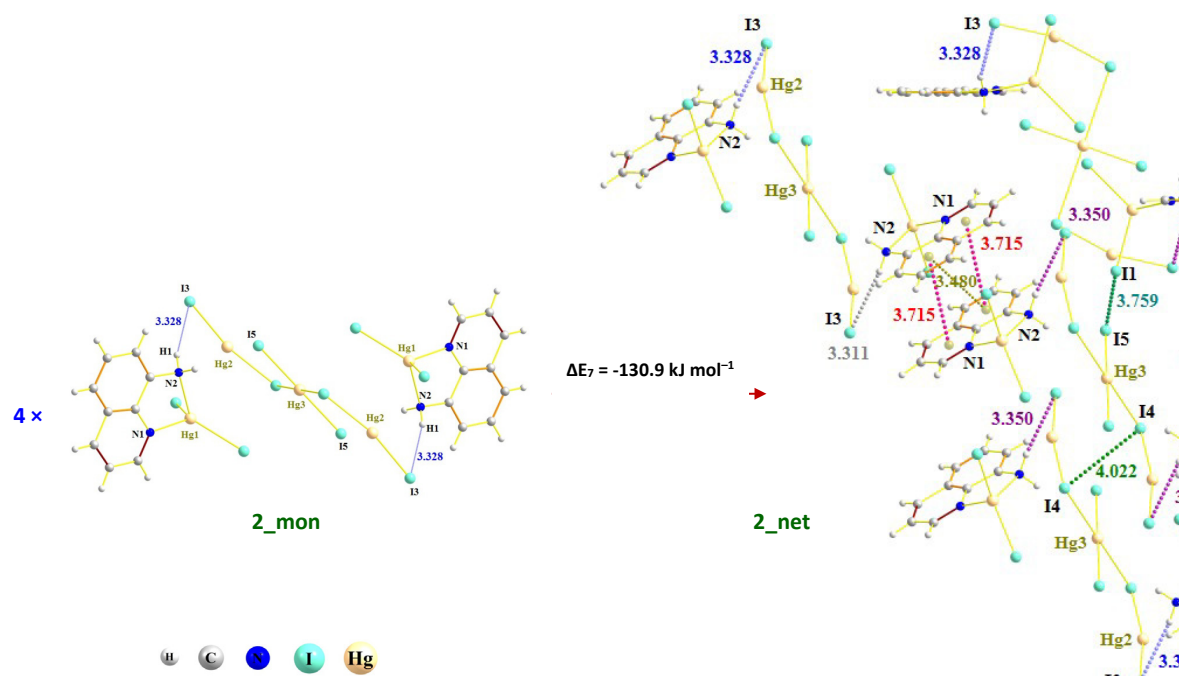
۲-۳. مطالعه ی نظری اثرهای متقابل اندرکنش های غیر کووالانسی مقایسه مقدار انرژی پایداری قطعه های متفاوت با انرژی پایداری کل برای 2_net، نشان دهنده ی تاثیر متقابل پیوند های غیر کووالانسی بر یکدیگر است. در این مورد پیوند های $I_1 \cdots I_5$ و $I_4 \cdots I_4$ که در صفحه های ab و ac قابل تشخیص هستند، در 3_net یکدیگر را در مقایسه با قطعه های دوتایی تضعیف می کنند. این موضوع با تغییر طول $I_1 \cdots I_5$ از $3/731 \text{ \AA}$ به $3/759 \text{ \AA}$ و $I_4 \cdots I_4$ از $3/974 \text{ \AA}$ به $4/022 \text{ \AA}$ تایید می شود (شکل ۴ را ببینید). باید توجه کرد که در جدول ۲ فقط اندرکنش های غیر کووالانسی 1_net و 2_net آمده است. نکته جالب پایانی، بررسی بیش تر پیوند های هالوژنی مشاهده شده در ترکیب ۲ است. می توان دو نوع پیوند هالوژن...هالوژن را همان طور که در شمای ۲ نشان داده شده است، تقسیم بندی کرد. اگر زاویه ها به تقریب برابر باشند، θ_1 $\cong \theta_2$ ساختار به عنوان نوع ۱ و اگر $\theta_1 \cong 180^\circ$ و $\theta_2 \cong 90^\circ$ ساختار از نوع ۲ است. در ترکیب ۲، $Hg-I_3 \cdots I_1$ ($\theta_1 = \theta_2 = 161.09^\circ$)، مقدار محاسبه ای) و $Hg-I_4 \cdots I_4$ ($\theta_1 = \theta_2 = 82.36^\circ$)، مقدار محاسبه ای)، بنابراین این اندرکنش ها از نوع ۱ هستند و چون به خوبی جهت گیری نکرده اند، اندرکنش های معمول برای اتم های ید نیستند [۳۳]. با جانشینی برم با ید، ساختار ترکیب ۱ با ترکیب ۲ تفاوت های فاحشی دارد. قابلیت قطبیده شدن بالاتر و الکترون گاتیویته کم تر ید در مقایسه با برم [۳۲]، امکان و تمایل برای تشکیل $I \cdots I$ را بیش تر



تک پار ترکیب ۲ (2_mon) به وسیله ی یک دسته ی دوتایی پیوند هیدروژنی بین مولکولی $N_2-H_1 \cdots I_3$ پایدار می شود (شکل ۴). آرایش پیوند های کووالانسی $Hg-I-Hg$ شبکه ای بسپاری دوبعدی ترکیب ۲ (2_net) را به شکل زیگزاگی در راستای صفحه ac بوجود می آورد. برای محاسبه دقیق انرژی تشکیل شبکه ی بلوری و انرژی های پیوندی هر اندرکنش غیر کووالانسی، در نظر گرفتن تمام اندرکنش های موثر بر تک پار اولیه، اجتناب ناپذیر است. به این منظور، شبکه مربوطه (2_net، شکل ۵) که از اندرکنش های غیر کووالانسی بین چهار تک پار ساخته شده است، انتخاب شد. برای ترکیب ۲ سه قطعه (2-frag1، 2-frag2 و 2-frag3) با ساختارها و اندرکنش های غیر کووالانسی متفاوت در ساختار بلوری قابل یافتن است (شکل ۴). در 2-frag1 پیوند نادر $I_4 \cdots I_4$ که مابین انبوه پیوند های کووالانسی $Hg-I-Hg$ مخفی شده است، ناپستی از نظر دور بماند. این اندرکنش، 2-frag1 را به میزان $14/83 \text{ kJ mol}^{-1}$ پایدار می کند. این اندرکنش های غیر کووالانسی باعث رشد شبکه ی دوبعدی ۲ (2_net) در راستای صفحه ی ac می شود (شکل ۴). برای بررسی رشد بلور در راستای دیگری از سلول واحد ترکیب ۲ (b)، دو قطعه ی دیگر (2-frag2 و 2-frag3) مورد توجه قرار می گیرند. این قطعه ها برای مطالعه ی اندرکنش های اتصالی بین صفحه های ac در ساختار بلوری، مفید هستند. در 2-frag2 اندرکنش $I_1 \cdots I_5$ خودنمایی می کند و به میزان $15/81 \text{ kJ mol}^{-1}$ این قطعه را پایدار می کند (شکل ۴). این پیوند هالوژنی در مقایسه با نمونه های مشابه



شکل ۴. معادله های به کار رفته برای بررسی اندرکنش های غیر کووالانسی متفاوت در ترکیب ۲ (طول پیوند ها بر حسب Å).

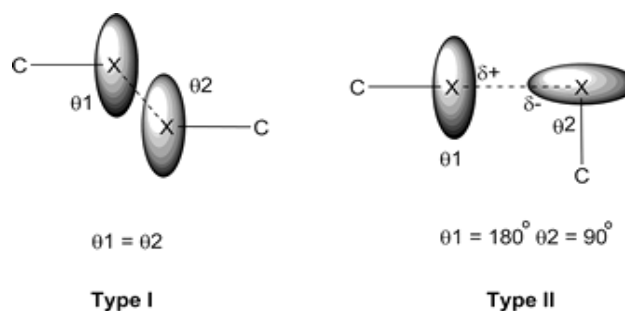


شکل ۵. انرژی تشکیل 2_net (طول پیوند ها بر حسب Å).

۵. مراجع

- [1] V.D. Waals, *J. D. Doctoral Dissertation.*, Leiden, (1873).
- [2] G.R. Desiraju, *J. Chem. Sci.*, 122 (2010) 667.
- [3] O. Ikkala and G. Brinke., *Science.*, 295 (2002) 2407.
- [4] J.P. Zhang, Y.Y. Lin, W.X. Zhang and X.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 14162.
- [5] N.L. Toh and M. Nagarathinam, *J.J. Vittal. Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2237.
- [6] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1629.
- [7] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1025.
- [8] L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003) 247.
- [9] D. Parkar., *Coord. Chem. Rev.*, 205 (2000) 109.
- [10] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Chahkandi, N. Alfi, A. Shokrollahi, N. Shokrollahi and A. Janiak, *CrystEngComm*, 14 (2012) 8468.
- [11] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mohammadi Abadeh, M. Chahkandi, A. Frontera and A. Hassanpoor, *CrystEngComm*, 15 (2013) 1404.
- [12] H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mirzaei, M. Biabani, V. Lippolis, M. Chahkandi, Bazzicalupi, *CrystEngComm*, 15 (2013) 6752.
- [13] G.R. Desiraju (ed.) *Crystal engineering. Structure and function. Perspectives in supramolecular chemistry*, Chichester: Wiley, (2003).
- [14] E.R. Tiekink, J.J. Vittal (eds) *Frontiers in crystal engineering*, Chichester: Wiley, (2005).
- [15] D. Braga, F. Grepioni, A.G. Orpen (eds) *Crystal engineering. From molecules to crystals to materials*, Dordrecht: Kluwer, (1999).
- [16] G.R. Desiraju, T. Steiner *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford: OUP, (1999)
- [17] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati and G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005) 386.
- [18] (a) T.T.T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G.R. Desiraju and E. Espinosa., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 3838; (b) L. Brammer, G.M. Espallargas and S. Libri., *Cryst. Eng. Comm.*, 10 (2008) 1335.
- [19] H.R. Khavasi and M. Azizpoor Fard., *Crystal Growth & Design.*, 10 (2010) 1892.
- [20] B. Notash, N. Safari and H.R. Khavasi., *Inorg. Chem.* 49 (2010) 114.
- [21] K.E. Riley, M. Pitoňák, P. Jurečka, P. Hobza, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 5023.
- [22] (a) K. Müller-Dethlefs and P. Hobza., *Chem. Rev.*, 100 (2000) 143. (b) K.S. Thanthiriwatte, E.G. Hohenstein, L. A. Burns, C.D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.*, 7 (2011) 88.
- [23] H. Eshtiagh-Hosseini, M. Chahkandi, M.R. Housain-

می کند ولی برم ترجیح می دهد که در پیوند های هیدروژنی تا پیوند های هالوژنی شرکت کند. بنابراین شبکه بلوری ترکیب ۲ با تشکیل پیوند های عرضی هالوژنی در راستاهای متنوع تری رشد می کند. بر پایه محاسبه های انجام شده می توان نتیجه گرفت که $N-H\cdots X$ و $I\cdots I$ (X=Br, I) معماری ساختار شبکه های بلوری ترکیب های ۱ و ۲ را کنترل می کنند.



شما ۲. ساختار دو نوع اندرکنش هالوژن... هالوژن (۳۲).

۴. نتیجه گیری

ساختار بلور شناختی شده ی دو ترکیب کئوردیناسیونی Hg(II) (۱ و ۲) با ساختارهای بهینه شده ی آن ها به روش DFT مقایسه شد که توافق خوبی مشاهده گردید. با انتخاب تک پار، قطعه ها و شبکه بلوری مناسب برای این ترکیب ها، به بررسی انرژی پیوندی اندرکنش های غیر کووالانسی پایدار کننده ی این ساختار ها و انرژی تشکیل شبکه های بلوری به کمک محاسبه های DFT-D پرداخته شد. در حقیقت مرکز فلزی و لیگاند های انتهایی هالوژنی بر آرایش و رشد ساختار بلوری موثرند. اندازه هالید و توانایی آن برای شرکت در پیوند های هیدروژنی یا هالوژنی، جهت تشکیل شبکه های بلوری با ابعاد بالاتر ضروری است. اندرکنش های غیر کووالانسی گوناگونی با ترتیب انرژی پایداری: پیوند هیدروژنی $< C-H\cdots\pi < I\cdots I$ در l_{net} و 2_{net} یافت شدند. انرژی محاسبه شده اندرکنش های غیر کووالانسی نشان می دهند که $N-H\cdots X$ (X=Br, I) و $I\cdots I$ نقش محوری در کنترل ساختار سه بعدی شبکه های بلوری مربوطه ایفا می کنند.

- 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. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSS-IAN09, revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009)
- [31] (a) C-Y. Lin, Z-K. Chan, C-W. Yeh, C-J. Wu, J-D. Chen, J-C. Wang, *CrystEngComm*, 8 (2006) 841. (b) A.J. Blake, R.O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37 (1998) 293.
- [32] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- [33] G.R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8725.
- dokht and M. Mirzaei, *Polyhedron.*, 60 (2013) 93.
- [24] C. Lee, R.G. Parr and W. Yang, *Phys Rev.*, 37 (1988) B785.
- [25] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [26] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [27] (a) J.E. Del Bene, W.B. Person, K. Szczepaniak, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10705. (b) J. Florián, B.G. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5899. (c) J.E. Combarida, N.R. Kestner, *J. Phys. Chem.*, 95 (1995) 2717. (d) C. Lee, C. Sosa, M. Planas, J.J. Novoa, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 7081.
- [28] S.B. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19 (1970) 553.
- [29] P. Jurecka, J. Cerny, P. Hobza, D. R. Salahub, *J. Comput. Chem.*, 28 (2007) 555.
- [30] 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, Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J.E.

