

PyDMA (C₂₄H₁₉N) органик нэгдлийн кристалл бүтцийн судалгаа

Б.Бумаа^{1,*}, Ж.Даваасамбуу², Н.Төвжаргал², М. Нолтемайер³

¹ШУА-ийн Физик технологийн хүрээлэн

²МУИС-ийн ШУС-ийн Байгалийн ухааны салбар, Физикийн тэнхим

³Физик химийн институт, Геттингений их сургууль, ХБНГУ

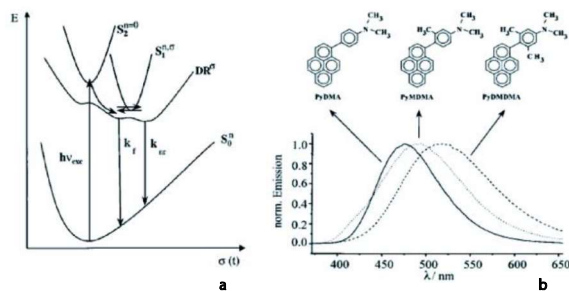
Бид энэ ажлаар PyDMA (Pyrene dimethylaniline, C₂₄H₁₉N) органик нэгдлийн кристалл болон молекул бүтцийг рентген дифракцын аргаар, STOI STADI 4 монокристаллын дифрактометр ашиглан, SHELXTL багц програмын тусламжтайгаар бүтцийн тайлал хийж анх удаа тодорхойлсон. PyDMA нь моноклин кристалл систем, P2₁/n огторгуйн групптэй, эгэл торын параметр нь $a = 6.1991(0.0012)\text{Å}$, $b = 30.7937(0.0062)\text{Å}$, $c = 9.1441(0.0018)\text{Å}$, $\alpha, \gamma = 90.0(0)^\circ$, $\beta = 105.305(0.030)^\circ$ эзэлхүүн нь $V = 1609.8(6)\text{Å}^3$ болон эгэл тордоо 4 молекултай болохыг тодорхойлов.

PACS numbers: 61.66.Hq, 61.05.C-

ОРШИЛ

Орчин үеийн шинэ материалын судалгаанд органик кристаллууд зонхилох байр суурь эзлэх болсон. Энэ нь тэдгээрийн физик химийн өвөрмөц шинж чанар, түүний бүтцийн онцлогтой холбоотой юм. Тэдгээрийн нэг бол пирин диметиланилин (PyDMA) органик нэгдэл юм. Энэ нь электрон донор (Py-пирин) болон электрон акцептор (DMA-диметиланилин) системээс тогтсон нийлмэл систем юм. Гэрлийн үйлчлэлээр донор хэсгээс акцептор хэсэг рүү электрон шилжсэнтэй холбоотойгоор өдөөгдсөн төлөв үүсэх бөгөөд энэ өдөөгдсөн төлөв флуоресценц хийх замаар үндсэн төлөвтөө шилжинэ (Зураг.1). Ингэхдээ ойролцоогоор 475 нм долгионы урттай гэрлийг цацаргадаг[1]. Энэ системийг гэрлийн үйлчлэлээр явагдах процессыг судлахын тулд загвар болгон ашиглахад маш тохиромжтой. Учир нь түүний өдөөгдсөн төлөвийн амьдрах нас нь ойролцоогоор наносекундын мужид байдаг. Электроны шилжилтийн урвал нь хими болон биологийн үндсэн процесс юм[2]. Электрон донор болон акцептор системээс тогтсон пириний улалмжлалуудыг физикийн шинжлэх ухаанд цэнэгийн шилжилттэй лазерийн үүсгүүр болгон хэрэглэхээс гадна биофизикт флуоресценцийн зондоор ашигладаг. PyDMA-ийн өдөөгдсөн төлөвийн судалгаа нь ихэвчлэн уусмал үед хийгдсэн ба кристалл дахь электроны шилжилтийн динамик болон кинематикийн судалгаа нь төдийлөн хангалттай хийгдээгүй байна. Электроны шилжилтийн механизм болон өдөөгдсөн төлөвийн амьдрах

насыг кристалл бүтэцтэй холбож судлах нь чухал ач холбогдолтой. PyDMA-ийн кристалл бүтцийн судалгаа нь түүнийг ургуулах бэрхшээлүүдтэй холбоотойгоор одоог хүртэл хийгдээгүй бөгөөд энд уусмалаас дахин кристаллуулах замаар жижиг хэмжээтэй кристаллууд гарган авсан[3].



Зураг. 1 а) PyDMA-ийн идэвхжилийн адибат урвалын схем, б) PyDMA, PyMDMA, PyDMDMA-ийн нормчлогдсон цацаргалтын спектр.

Рентген цацрагийг бүртгэх фото болон дифракцын гэсэн үндсэн аргууд байдаг. Кристаллаас сарнисан рентген туяаны эрчмийг фото ялтас хэрэглэн бүртгэхийг фото арга гэдэг бол кристаллаас сарнисан рентген туяаны эрчмийг детекторын тусламжтайгаар хэмждэг бүтцийн судалгааны төхөөрөмжийг дифрактометр, бүртгэсэн дифракцын спектрийг дифрактограмм гэж нэрлэдэг. Ингэж дифракцын шугамын эрчмийг цацрагийн иончлох шинж чанарыг ашиглан детекторын тусламжтайгаар хэмжих болсон нь рентген бүтцийн судалгааны хөгжилд том дэвшлийг авчирсан юм. Дифрактометрийг судалгааны дээжийн төлөв байдлаас хамааруулан нунтаг кристаллын

* Electronic address: bbumaa@gmail.com

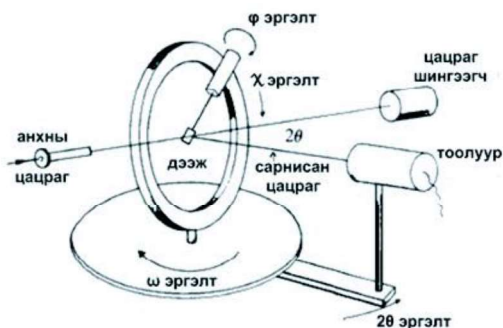
(поликристалл), монокристаллын дифрактометр гэж хоёр ангилна[4].

Монокристаллын дифрактометрийн гол элемент бол монокристаллыг янз бүрийн тэнхлэг тойруулан эргүүлэх боломж бүхий олон чөлөөний зэрэгтэй гониометр юм. Энэ гониометрийн төвд кристаллыг байрлуулж, кристаллаас сарнисан цацрагийн эрчмийг детекторын тусламжтайгаар бүртгэдэг. Зураг.2-т эргэлтийн дөрвөн тэнхлэгтэй STOE STADI 4 дифрактометрийг үзүүлэв. Уг дифрактометрийг монокристаллын дифракцын өгөгдлийг ($h, k, l, F_0^2, \sigma(F_0^2)$) цуглуулж монокристалл дээжийн кристалл бүтэц (торын параметр, холбоосын урт, өнцөг, эрэмбэ, кристалл тор дахь атомуудын байрлал зэрэг)-ийг өндөр нарийвчлалтай тодорхойлохын тулд өргөн хэрэглэдэг.



Зураг. 2 а) STOE STADI 4 монокристаллын дифрактометр, б) дөрвөн эргэлтийн тэнхлэгтэй гониометр.

Идеал дөрвөн эргэлтийн тэнхлэгтэй дифрактометрийг тохируулахын тулд гурван цэгийг авч үздэг. Үүнд: (S) үүсгүүр, (C) кристаллын байрлал, (D) идеал детекторын байрлалаар тодорхойлогдсон дифракцын хавтгайнууд багтана. Кристаллыг нэвтрэн гарсан тэнхлэг (φ) болон уг хавтгайд перпендикуляр тэнхлэг (ω)-ийг багажны гол тэнхлэгүүд гэнэ.

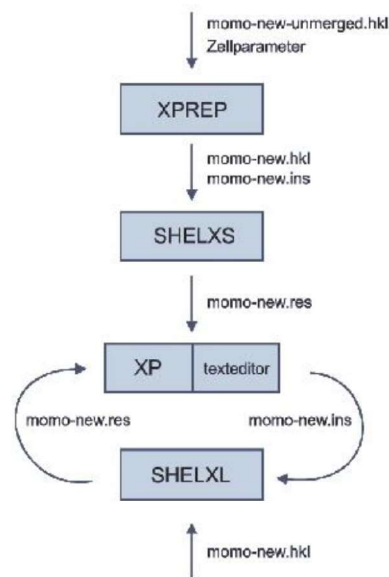


Зураг. 3 Дөрвөн эргэлтийн тэнхлэгтэй дифрактометрийн геометр.

Детектор нь уг тэнхлэгийг тогтмол радиусаар тойрч эргэдэг. Кристалл дээр тусах цацраг болон түүний эсрэг орших детекторын хоорондох өнцөг нь $180^\circ - 2\theta$ байх ба энд 2θ нь брэггийн хос

θ өнцөг юм. χ нь кристаллыг нэвтрэн гарсан болон дифракцын хавтгайтай параллель эргэлтийн тэнхлэг юм (Зураг.3). Ийнхүү дээж гурван тэнхлэгийг, детектор нэг тэнхлэгийг тойрон эргэж, нийт дөрвөн эргэлтийн чөлөөний зэрэгтэй учир энэ багажийг 4 чөлөөний зэрэгтэй буюу дөрвөн эргэлтийн тэнхлэгтэй дифрактометр гэнэ[5].

Монокристаллын рентген дифракцийн хэмжилтийн үр дүнг ашиглан хэмжсэн кристаллын кристал бүтцийг тодорхойлдог. Үүний тулд SHELXTL гэсэн багц программыг ашигладаг. Энэ программ нь XPREP, SHELXS, XP, SHELXL хэсгээс бүрддэг. SHELXTL программын боловсруулалтын дарааллын схемийг зураг.4-д үзүүлэв.



Зураг. 4 SHELXTL програмын боловсруулалтын схем.

Энд XPREP програм нь кристалл бүтцийг тодорхойлоход шаардлагатай параметрууд болох торын параметр, симметр, огторгуйн групп зэргийг үүсгэхийн тулд анхдагч тохируулгуудыг гүйцэтгэдэг бол SHELXS нь “шууд” болон “петерсон”-ны аргаар бүтцийн тайлалыг хийдэг програм юм. Харин XP нь тайлал хийсэн бүтцийг 2 хэмжээст огторгуйд дүрслэн харуулдаг интерфэйс програм бол SHELXL нь бүтцийн сайжруулалтыг гүйцэтгэдэг програм юм. Энэ програмыг ажиллуулахад бидэнд хоёр оролтын файл (xxx.ins болон xxx.hkl) шаардлагатай. Иймээс эдгээр файлууд болон гаралтын файлууд нь цэвэр ASCII текст файлууд байна. Рефлексийн өгөгдлийн файлд (xxx.hkl) стандарт SHELX форматын $h, k, l, F_0^2, \sigma(F_0^2)$ өгөгдөлүүд агуулагдана. Кристаллын өгөгдөлд тайлал

хийсэн зааврууд болон атомын координат зэрэг бүх оролт нь xxx.ins файлд хадгалагдана. Консул дээр гарч ирэх бүтцийн тайллын процессыг товчхон дүгнэвэл бүх тайлан xxx.ins файлд бичигдсэн байна. Бүх тайллын цикл явагдаж дуусахад xxx.res файлд бичигдэх ба энэ нь xxx.ins файльтай ижилхэн боловч бүх сайжруулсан параметрууд сэргээгдэн бичигдсэн байдаг. Үүнийг бид хуулаад xxx.ins файлд тавиад дараачийн сайжруулалтаа хийнэ. Эцсийн үр дүнг бид кристаллографийн CIF форматтай файл болгон хадгална[6,7]. Энэхүү ажлын гол зорилго нь PyDMA органик нэгдлийн кристалл бүтцийг монокристаллын рентген дифракцын арга ашиглан тодорхойлоход оршино.

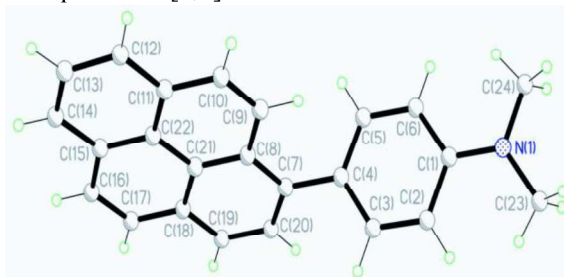
ТУРШИЛТ

Бид энэ ажилд уусмалаас тундасжуулах аргаар ХБНГУ-д гарган авсан $\sim 1\text{мм} \times 1\text{мм}$ хэмжээтэй PyDMA органик кристаллын ашигласан. Түүний молекул болон кристалл бүтцийг тодорхойлохын тулд МУИС-ийн физикийн тэнхимийн хатуу биеийн физикийн лабораторийн DIF4 удирдлагын програм бүхий STOE STADI 4 рентген дифрактометр (Mo анод, $\lambda=0.71073\text{\AA}$, ниобиум (Nb) филтэртэй) ашиглан рентген спектрийг хэмжиж, туршилтын үр дүнг SHELXTL багц програм ашиглан боловсруулж бүтцийн тайллыг хийсэн. Туршилтын үр дүнд PyDMA органик кристаллын хувьд боломжит 3842 рефлекс бүртгэгдсэн.

ҮР ДҮН

Зураг.5-д бидний туршилтаар тодорхойлсон PyDMA органик кристаллын молекул бүтцийг, зураг.6-д түүний кристалл бүтцийг тус тус үзүүлээ. Эндээс PyDMA нь моноклин кристалл системтэй, $P2_1/n$ огторгуйн групптэй, торын параметрууд нь $a = 6.1991\text{\AA}$, $b = 30.7937\text{\AA}$, $c = 9.1441\text{\AA}$, $\alpha, \gamma = 90.000^\circ$, $\beta = 105.305^\circ$, эзэлхүүн нь $V = 1609.8\text{\AA}^3$, нэг эгэл тордоо 4 PyDMA молекулаас тогтсон органик кристалл болохыг тодорхойлсон. Хүснэгт.1-3-т дээжний торын параметр, кристалл тор дахь атомуудын байрлал мөн атом хоорондын зай, өнцгүүдийн талаарх мэдээллийг үзүүлэв. Атомууд нь кристалл төлөвтөө байнгын дулааны хөдөлгөөнд орших ба энэ нь электроны нягтыг тэлэх мөн эрчмийг багасгах зэрэгт хүргэдэг (Зураг.7). Иймээс бид эхлээд атомын бөмбөрцгөн хөдөлгөөнийг авч үзэх ба энэ нь эквивалент изотропик шилжилтийн параметруудийг илэрхийлдэг (U_{eq}). Харин

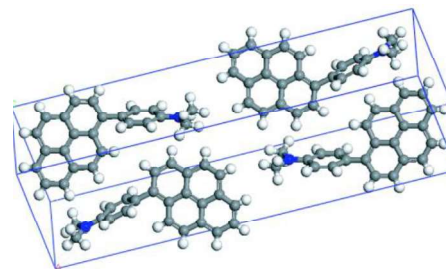
дараачийн шатандаа атомын эллипсоид хөдөлгөөнийг авч үзэх ба энэ нь анизотропик шилжилтийн параметруудээр илэрхийлэгддэг (U_{ij}). Энд U_{11}, U_{22}, U_{33} – эллипсоидын гол тэнхлэгийн чиглэл дэх шилжилтийн параметр, U_{12}, U_{13}, U_{23} – эгэл үүрийн тэнхлэгтэй харьцангуй эллипсоидын чиглэл дэх шилжилтийн параметр (Хүснэгт.4, Зураг.8). Бид энэ ажлаар PyDMA -ийн кристалл бүтцийг анх удаагаа тодорхойлсон[8] бөгөөд бидний гаргасан үр дүн бусад ажлын үр дүнтэй сайн тохирч байна [4,9].



Зураг. 5 PyDMA органик кристаллын молекул бүтэц.

Хүснэгт 1. Кристалл болон туршилтын өгөгдөл.

Кристалл:	Өнгөгүй ширхэглэг, $1\text{мм} \times 1\text{мм} \times 1\text{мм}$
Химийн томъёо:	$C_{24}H_{19}N$
Моль масс:	274.37 гр/моль
Кристалл систем:	Моноклин
Огторгуйн групп:	$P2_1/n$
Торын параметр: a	6.1991(0.0012) \AA
Торын параметр: b	30.7937(0.0062) \AA
Торын параметр: c	9.1441(0.0018) \AA
Торын параметр: α	90.000(0) $^\circ$
Торын параметр: β	105.305(0.030) $^\circ$
Торын параметр: γ	90.000(0) $^\circ$
Эзэлхүүн: V	1609.8(6) \AA^3
Эгэл үүр дэх молекулын тоо: Z	4
Температур: T	293K
Долгионы урт: λ	MoK α цацраг – 0.71073 \AA
Дифрактометр, скан моде:	STOE STADI 4, ω
Брэггийн хос өнцөг: $2\theta_{max}$	50.92 $^\circ$
$N(hkl)_{gt}$ – рефлекс:	3842
Програм:	SHELXS-97, SHELXL-97



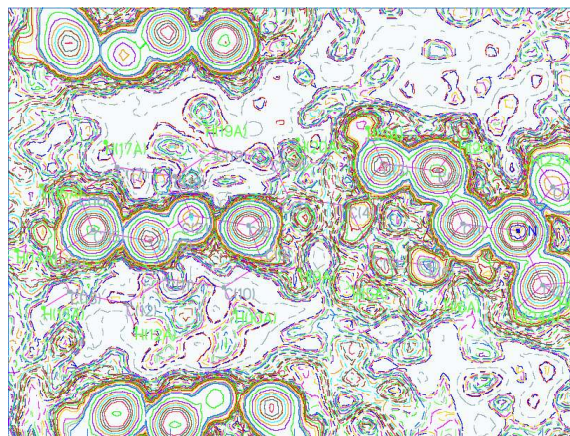
Зураг. 6 PyDMA-ийн кристалл бүтэц. Нэг эгэл тор нь 4 молекулаас бүрдэнэ.

Хүснэгт 2. Атомын координат, эквивалент изотропик шилжилтийн параметр.

Атом	x, ($\times 10^4$)	y, ($\times 10^4$)	z, ($\times 10^4$)	U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
N	0.4848(5)	0.39417(11)	0.8213(4)	0.0589(10)
C1	0.4509(6)	0.35111(13)	0.8454(4)	0.0487(11)
C2	0.2403(6)	0.33151(13)	0.7908(4)	0.0546(12)
C3	0.2100(7)	0.28824(13)	0.8144(4)	0.0549(12)
C4	0.3813(6)	0.26148(12)	0.8938(4)	0.0500(11)
C5	0.5891(6)	0.28131(13)	0.9516(5)	0.0553(12)
C6	0.6224(6)	0.32453(13)	0.9316(4)	0.0540(12)
C7	0.3442(6)	0.21442(13)	0.9120(4)	0.0476(10)
C8	0.4581(6)	0.18300(13)	0.8485(4)	0.0461(10)
C9	0.6096(7)	0.19391(13)	0.7607(4)	0.0498(11)
C10	0.7111(7)	0.16371(14)	0.6972(4)	0.0564(12)
C11	0.6747(7)	0.11865(13)	0.7132(4)	0.0514(11)
C12	0.7758(8)	0.08666(16)	0.6475(5)	0.0681(13)
C13	0.7282(9)	0.04305(17)	0.6633(6)	0.0807(15)
C14	0.5881(9)	0.03066(15)	0.7471(6)	0.0740(14)
C15	0.4818(7)	0.06109(14)	0.8169(5)	0.0594(12)
C16	0.3299(8)	0.04974(15)	0.9016(5)	0.0660(13)
C17	0.2250(8)	0.07990(15)	0.9650(5)	0.0648(13)
C18	0.2627(7)	0.12509(14)	0.9493(5)	0.0534(11)
C19	0.1542(7)	0.15726(15)	1.0087(5)	0.0609(12)
C20	0.1934(7)	0.20060(14)	0.9898(5)	0.0565(12)
C21	0.4175(6)	0.13808(13)	0.8664(4)	0.0478(11)
C22	0.5262(7)	0.10597(13)	0.7996(4)	0.0508(11)
C23	0.3038(8)	0.42164(14)	0.7427(5)	0.0750(15)
C24	0.7005(8)	0.41372(14)	0.8823(6)	0.0766(15)

Хүснэгт 3. Атом хоорондын зай (\AA) болон өнцөг ($^\circ$).

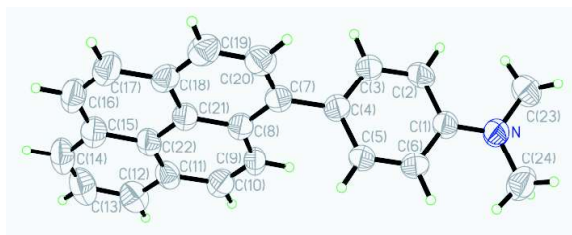
Холбоосын урт			
C1-N	1.22(0.06)	N-C24	1.56(0.05)
N-C23	1.41(0.07)		
Холбоосын өнцөг			
N-C1-C6	126(0.05)	C1-N-C23	138(0.05)
N-C1-C2	121(0.05)	C1-N-C24	109(0.04)
		C23-N-C24	114(0.05)



Зураг. 7 РудМА-ийн цэнэгийн нягтын түгэлт.

Хүснэгт 4. Анизотропик шилжилтийн параметр, [\AA^2].

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	0.053(2)	0.043(2)	0.069(2)	0.0028(18)	-0.0038(18)	0.0015(17)
C1	0.050(2)	0.043(3)	0.069(2)	0.047(2)	0.0001(19)	0.0029(19)
C2	0.046(2)	0.052(3)	0.054(2)	0.005(2)	-0.0071(19)	0.011(2)
C3	0.043(2)	0.049(3)	0.060(3)	-0.003(2)	-0.0086(19)	0.001(2)
C4	0.046(2)	0.045(3)	0.051(2)	-0.0043(19)	-0.0031(19)	-0.0006(19)
C5	0.046(3)	0.045(3)	0.063(3)	0.003(2)	0.008(2)	0.0031(19)
C6	0.043(2)	0.051(3)	0.054(2)	-0.003(2)	-0.0100(19)	0.000(2)
C7	0.044(2)	0.047(3)	0.044(2)	-0.0041(19)	-0.0040(19)	0.0002(19)
C8	0.047(2)	0.043(3)	0.038(2)	0.0035(18)	-0.0062(18)	-0.0018(19)
C9	0.059(3)	0.034(2)	0.049(2)	0.0009(19)	0.001(2)	-0.001(2)
C10	0.057(3)	0.057(3)	0.049(2)	0.007(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C11	0.057(3)	0.046(3)	0.045(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.008(2)
C12	0.073(3)	0.066(3)	0.064(3)	0.003(3)	0.014(2)	0.010(3)
C13	0.104(4)	0.055(3)	0.077(3)	-0.002(3)	0.014(3)	0.018(3)
C14	0.100(4)	0.041(3)	0.070(3)	-0.001(3)	0.003(3)	0.001(3)
C15	0.065(3)	0.048(3)	0.050(3)	-0.003(2)	-0.010(2)	-0.006(2)
C16	0.077(3)	0.042(3)	0.067(3)	0.003(2)	-0.001(3)	-0.012(2)
C17	0.073(3)	0.054(3)	0.061(3)	0.010(2)	0.006(2)	-0.013(3)
C18	0.050(3)	0.051(3)	0.050(2)	0.003(2)	-0.005(2)	-0.009(2)
C19	0.057(3)	0.066(3)	0.056(3)	0.000(2)	0.007(2)	-0.010(2)
C20	0.052(3)	0.060(3)	0.052(2)	-0.007(2)	0.004(2)	0.003(2)
C21	0.049(2)	0.043(3)	0.041(2)	0.0028(18)	-0.0065(18)	-0.0025(19)
C22	0.056(3)	0.042(3)	0.042(2)	0.0029(19)	-0.008(2)	0.002(2)
C23	0.072(3)	0.055(3)	0.087(3)	0.019(3)	0.001(3)	0.015(2)
C24	0.77(3)	0.054(3)	0.087(3)	0.009(3)	0.000(3)	-0.012(3)



Зураг. 8 РудМА-ийн анизотропик шилжилттэй молекул бүтэц.

ДҮГНЭЛТ

Бид РудМА (Pyrene dimethylaniline, $C_{24}H_{19}N$) органик нэгдэлийн кристалл болон молекул бүтцийг рентген дифракцын аргаар, STOI STADI 4 монокристаллын дифрактометр

ашиглан, SHELXTL багц програмын тусламжтайгаар “шууд арга” ашиглан бүтцийн тайлал хийж анх удаа тодорхойлсон. PyDMA нь моноклин кристалл систем, $P2_1/n$ огторгуйн групптэй, эгэл торын параметр нь $a = 6.1991(0.0012)\text{\AA}$, $b = 30.7937(0.0062)\text{\AA}$, $c = 9.1441(0.0018)\text{\AA}$, $\alpha, \gamma = 90.0(0)^\circ$, $\beta = 105.305(0.030)^\circ$ эзэлхүүн нь $V = 1609.8(6)\text{\AA}^3$ болон эгэл тордоо 4 молекултай болохыг тодорхойлов. Мөн бид PyDMA-ийн цэнэгийн нягтын түгэлтийг байгуулж, изотропик болон анизотропик шилжилтийн параметрыг тооцоож олсноор анизотропик шилжилттэй молекул бүтцийг байгуулсан.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү ажлыг хийж гүйцэтгэхэд санхүүгийн дэмжлэг үзүүлсэн БСШУС яам, ШУТС-ийн “Поликристаллын дифракцийн аргыг хэрэглэх боломж” сэдэвт суурь судалгааны төсөлд талархал илэрхийлье.

НОМ ЗҮЙ

[1] J.Dapprich, N.Walter, F.Salinque, H.Staerk. Base-dependent pyrene fluorescence used for in solution detection of nucleic acids. *J. Fluoresc.* 1997, 7, 87S-89S.

- [2] S.Techert, S.Schmatz, A.Wiessner, H.Staerk. Photophysical characteristics of directly linked pyrene-dimethylaniline derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 5700-5710.
- [3] A.Wiessner, G.Huettmann, W.Kuehnle, H.Staerk. Electron transfer, solvation, and amplified stimulated emission of pyrene-DMA and anthracene-DMA. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14923-14930.
- [4] W.Massa. Crystal structure determination, Springer, 1996.
- [5] C.H.Walter. Angle settings for four-circle diffractometers..
- [6] G.M.Sheldrick. SHELXTL, structure determination software suite. Version 5.11. Bruker AXS
- [7] G.M.Sheldrick. SHELXTL-97, Program for the solution of crystal structure. University of Göttingen
- [8] Б.Бумаа, Д.Сангаа, Ж.Даваасамбуу. Pyrene-Dimethylaniline-ийн кристалл бүтцийг тодорхойлох. “Шинжлэх ухаан, технологи монгол улсын хөгжил” олон улсын эрдэм шинжилгээний хурал, 2009, 404.
- [9] Thekku Veedu et al. N,N-Dimethyl-4-(pyren-1-yl)aniline. *Acta Cryst.* 2014. E70, O16.