



ساخت و بررسی ساختار بلوری-مولکولی و طیفی یک کمپلکس لیگاند-مخلوط جدید از مس(II) با لیگاند دو دندانه ۱ و ۱۰-فنانترولین به همراه سالیسیل آلدهید S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون

میلاذ محبوبی‌زاده^۱، رضا تکجو^{۱*}، ژول ت. مگ^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی ۹۱۷۷۵-۱۴۳۶

۲- گروه شیمی، دانشگاه تولان، نیواورلند، لس آنجلس ۷۰۱۱۸، آمریکا

(دریافت مقاله: ۹۶/۳/۱۳، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۱۰)

چکیده: کمپلکس لیگاند-مخلوط مس(II) از واکنش لیگاند سالیسیل آلدهید S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون هیدروکلرید (H_2L)، نمک مس(II) استات تک‌آبه و ۱ و ۱۰-فنانترولین (Phen) با فرمول عمومی $[Cu(Phen)_2Cl] \cdot H_2L \cdot Cl \cdot H_2O$ تهیه شد. ساختار آن به وسیله-ی تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فرسرخ شناسایی شد و از پراش پرتوی X تک بلور به منظور شناخت بیشتر ساختار مولکولی کمپلکس مس(II) استفاده شد. در کمپلکس مس(II)، هندسه‌ی هم‌آرایی اطراف اتم مرکزی حدواسط بین هرم با قائده‌ی مربعی و دوهرمی مثلثی است. دو لیگاند ۱ و ۱۰-فنانترولین (دهنده‌ی NN) به صورت دو دندانه‌ی خنثی، به فلز مرکزی هم‌تافته شده است. جایگاه پنجم با اتم کلر اشغال شده است.

واژه‌های کلیدی: باز شیف؛ ایزوتیوسمی کربازون؛ کمپلکس مس(II)؛ ساختار بلوری؛ ۱ و ۱۰-فنانترولین.

مقدمه

از چشم‌انداز زیست معدنی، کمپلکس‌های مس به‌دلیل شباهت به متالوپروتئین‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌های مس، به‌عنوان مکان‌های فعال زیستی بسیار بررسی شده‌اند [۱]. کمپلکس‌های مس پتانسیل بسیاری به عنوان کاتالیزور در حوزه شیمی آلی دارند [۲] و در نقش کاتالیزور در واکنش اکسایش بازها به‌وسیله‌ی پروکسی‌استیک-اسید، مورد پژوهش قرار گرفته‌اند [۳]. پژوهش پیرامون کمپلکس‌های مس، به‌دلیل خواص الکتروشیمیایی، مهارخوردگی [۴،۵] و همچنین رفتار فیزیک نوری آنها بسیار مورد توجه است [۶]. به‌علاوه، تعداد زیادی کمپلکس‌های مس (II) با لیگاندهای باز شیف تهیه و توانایی‌های کاتالیزوری آنها بررسی شده است [۷-۱۰]. برخی از ترکیب‌های مس خواص

ضد باکتری، ضد قارچ و ضد سرطان دارند [۱۱]. همچنین مکان فعال تعدادی از متالوآنزیم‌ها شامل مس(II) هستند [۱۲]. کمپلکس‌های لیگاند مخلوط مس(II) با دهنده‌های نیتروژن به عنوان "ترکیب‌های مدل" مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۳،۱۴]. لیگاندهای دهنده نیتروژن می‌توانند فعالیت‌های زیستی را در کمپلکس‌های لیگاند مخلوط بهبود بخشند [۱۵، ۱۶].

واکنش تیوسمی‌کربازید با آلکیل هالیدها، ایزوتیوسمی-کربازیدها را تولید می‌کند که می‌توانند در واکنش‌های تراکمی با آلدهیدها و کتون‌ها شرکت کرده و ایزوتیوسمی کربازون‌ها را تولید کنند [۱۷-۱۹]. انواع آلدهیدها یا کتون‌هایی که به منظور تهیه‌ی ایزوتیوسمی کربازون‌ها یا مرکزهای فلزی مختلف از جمله مس استفاده می‌شود، بر فعالیت‌های زیستی آنها تاثیر

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۵۳۶، نامبر: ۰۵۱۳۸۷۹۶۴۱۶، پست الکترونیکی: rezatakjoo@yahoo.com

[۲۱]، ضد میکروبی، ضد سل [۲۲، ۲۳] و ضد سرطان خون

[۲۴، ۲۵] از خود نشان می‌دهند. در حوزه‌ی شیمی

می‌گذارد [۲۰]. به‌طور کلی، ایزوتیوسمی کربازیدها و مشتق‌های آنها، در کمپلکس‌ها، فعالیت‌های ضد باکتریایی، ضد قارچی

کربازون. هیدروکلرید) در یخچال بدست آمد. بلورهای مورد نظر جداسازی شده و در محیط خشک شدند.

روش‌های مشخصه یابی

طیف فروسرخ این ترکیب با دستگاه طیف‌سنج مدل Bock 500 در گستره‌ی $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ برای قرص KBr تهیه شده ثبت شد. تجزیه‌ی عنصری C, H, N و S با دستگاه 1112EA ساخت شرکت Thermo Finnigan آمریکا، انجام شد. به‌وسیله‌ی دستگاه جفت شده Bruker Smart APEX (CCD) با تابش 0.71073 \AA حاصل از لامپ Mo-K α در دمای اتاق از بلورهای مناسب پراش پرتوی X جمع‌آوری شد. تحلیل ساختار با نرم‌افزار *SHELXT* انجام شد [۳۲-۳۴].

تجزیه‌ی عنصری برای $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{CuN}_7\text{O}_2\text{S}$ مقدار محاسبه شده: کربن، ۵۸.۶۸٪؛ هیدروژن، ۴.۱۷٪؛ نیتروژن، ۱۲.۲۸٪؛ گوگرد، ۴.۰۲٪. مقدار تجربی: کربن، ۵۸.۹۳٪؛ هیدروژن، ۴.۰۴٪؛ نیتروژن، ۱۲.۶۷٪؛ گوگرد، ۳.۴۴٪. طیف فروسرخ (cm^{-1} , KBr): 3445 m ، 3374 w ، 3264 m ، 1650 s ، 1620 s ، 1592 m ، 1514 s ، 1440 m ، 1214 m ، 1143 s ، 1043 w ، 765 m .

نتایج و بحث

از تقطیر *S*-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروکلرید (H_2L) با $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و ۱-فنانترویلین با نسبت مولی به ترتیب ۱:۲ در حلال اتانول، کمپلکس لیگاند مخلوط مس(II) به دست آمد. فرآورده نهایی بلور سبز مکعبی با نقطه ذوب 169°C است. ترکیب در هوا پایدار است. نتایج فیزیکی و تحلیلی با فرمول تجربی سازگار هستند. ترکیب مس(II) حلالیت خوبی در DMF و DMSO دارد و در حلال‌های آلی رایج مثل متانول، استون، کلرفرم و دی اتیل اتر، *n*-هگزان نامحلول است. بررسی بلورشناسی کمپلکس مس (II) به روش پراش پرتوی X نشان می‌دهد که ساختار ماده با ساختار پیشنهادی حدواسط بین هرم با قاعده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی که چهار جایگاه توسط اتم‌های دهنده نیتروژن لیگاندهای ۱ و ۱۰-فنانترویلین و جایگاه پنجم توسط اتم کلر اشغال شده است، همخوانی دارد. همچنین یک لیگاند آزاد سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون، یک اتم کلر و یک مولکول آب در شبکه بلوری آن وجود دارد. طبق بررسی‌های انجام شده، مراحل سنتز این کمپلکس به صورت شکل ۱ است.

کوئوردیناسیون، شیف بازهای یکی از ترکیب‌های مهم در ساخت لیگاندها هستند [۲۶، ۲۷].

۱ و ۱۰-فنانترویلین یکی از عامل‌های کی‌لیت‌ساز موثر برای تعدادی از یون‌های فلزی است. این ترکیب به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز به منظور پیش‌تعلیق یون‌های فلزی بر کربن فعال (AC) [۲۸]، سلیکاژل (SG) [۲۹]، کربوکسیلیک اسید (COOH) که با سلیکاژل پیوند برقرار کرده است [۳۰] و آلومینا [۳۱] استفاده می‌شود.

در این پژوهش، یک کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ساخته شده و به وسیله‌ی تجزیه عنصری و طیف فروسرخ شناسایی شد. همچنین ساختار حالت جامد کمپلکس مس(II) بررسی گردید (شما ۱).

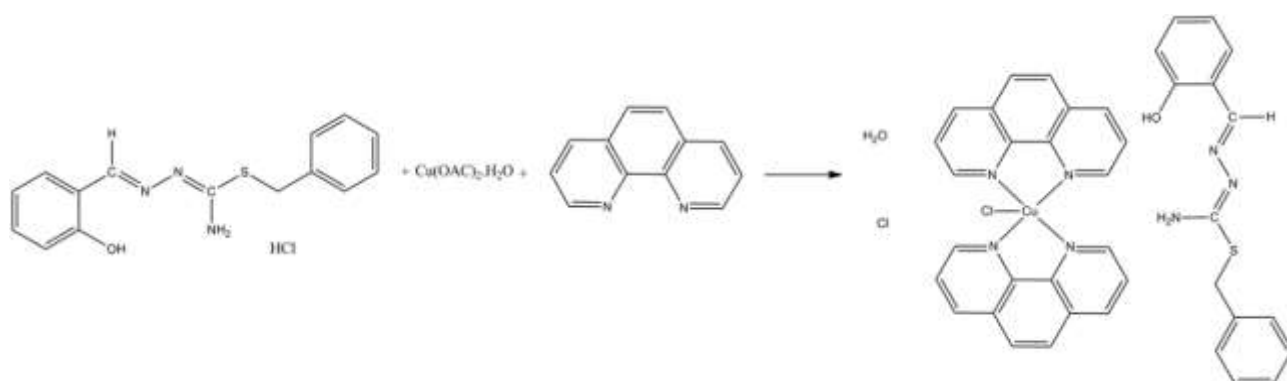
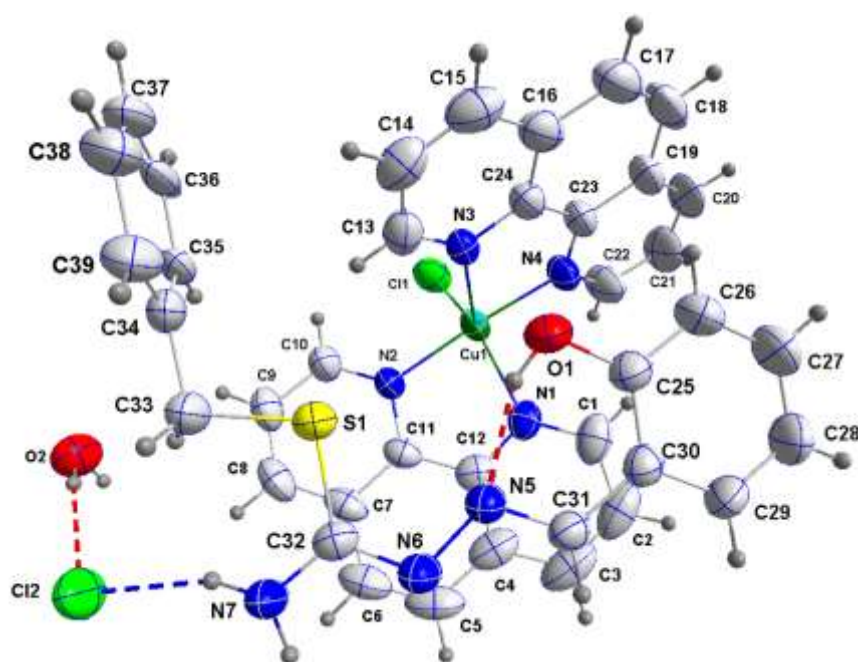
روش‌های تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش با خلوص بالا خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

سنتز ترکیب *S*-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروژن کلرید به ۵ میلی‌لیتر مخلوط تعلیقی تیوسمی کربازید (۱/۰۰۰ گرم، ۱۱ میلی‌مول) در اتانول، ۱/۴۰۰ گرم، (۱۱ میلی‌مول) بنزیل-کلرید افزوده شد. محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام آب گرم در دمای 80°C ، تقطیر گردید. در نهایت به این محلول شفاف زرد رنگ، ترکیب سالیسیل آلدهید (۱/۳۰۰ گرم، ۱۱ میلی‌مول) افزوده شد و تقطیر به مدت یک ساعت ادامه یافت. به این محلول زرد پر رنگ اجازه داده شد تا به آرامی به دمای محیط برسد. رسوب پنبه‌ای سفید رنگ حاصل صاف شده و با اتانول سرد شسته شد. فرآورده در دسیکاتور حاوی سلیکاژل در شرایط خلاء خشک گردید.

سنتز ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

۱۰ میلی‌لیتر مخلوط تعلیقی اتانولی سبز رنگ از لیگاند سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروکلرید (۰.۱۵ mmol، ۵۰ mg) و نمک مس(II) استات تک‌آبه (۰.۱۵ mmol، ۳۰ mg) به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و ترکیب فنانترویلین (۰.۳۳ mmol، ۶۰ mg) به ظرف واکنش، اضافه گردید. محلول سبز رنگ واکنش به مدت یک ساعت در دمای 80°C ، تقطیر شد. پس از اتمام واکنش، ظرف واکنش در دمای محیط سرد شد و سپس از محلول واکنش برای بلورگیری اقدام شد. پس از سه روز، بلورهای مکعب مستطیلی سبز رنگ با بازده ۲۳٪ (برپایه سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی-

شماى ۱ مراحل تهیه‌ی کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L.Cl.H_2O$ شکل ۱ نمایی از ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L.Cl.H_2O$

بررسی طیف فروسرخ

در طیف فروسرخ ترکیب مس(II)، در 3062 cm^{-1} نوار ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسید فنولی مشاهده می‌شود. این جذب به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروه هیدروکسیل فنولی و نیتروژن هیدرازینی (N5) در بسامدهای کمتر از مقدار قابل انتظار ظاهر می‌شود. ارتعاش‌های بسیار ضعیف در گستره 2600 cm^{-1} تا 2900 cm^{-1} به پیوند C-H حلقه‌ی آروماتیک نسبت داده می‌شود، هم چنین نوار جذبی مربوط به $\nu(C=C)$ در 1440 cm^{-1} دیده می‌شود. بسامد جذبی مشاهده شده در 1143 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. ارتعاش کششی پیوند آزومتینی (C=N) باعث ظهور یک نوار با شدت متوسط در 1592 cm^{-1} می‌شود.

بسامد ارتعاش‌های کششی متقارن و نامقارن گروه NH_2 در 3264 cm^{-1} و 3374 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار تیز در 1650 cm^{-1} ، به احتمال زیاد مربوط به بسامد ترکیبی دو ارتعاش $\nu(C=N) + \delta(NH_2)$ است. خمش خارج از صفحه‌ی پیوند C-S در 765 cm^{-1} قابل مشاهده است. نوار جذبی مشاهده شده در 1043 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\nu(N-N)$ و قله قوی مشاهده شده در 1514 cm^{-1} نیز به احتمال زیاد مربوط به ترکیب ارتعاش‌های $\nu(C=N) + \nu(C=C)$ است. حذف نشدن بسامد کششی مربوط به گروه OH لیگاند H_2L (3062 cm^{-1}) بیانگر کوئوردینه نشدن اتم اکسیژن فنولی به اتم فلز مرکزی است. انرژی مدهای حلقه او-۱۰-فنانترولین ($\nu(CC)$) و در 1620 cm^{-1} ، 1505 cm^{-1} ، 1419 cm^{-1} ، 1419 cm^{-1}

در جدول ۲ خلاصه شده است. این بلور در سیستم سه میلی با گروه فضایی $P\bar{1}$ با پارامترهای یاخته یکه $a = 10,878(2) \text{ \AA}$ ، $b = 11,457(2) \text{ \AA}$ ، $c = 16,267(3) \text{ \AA}$ ، $\alpha = 98,286(3)^\circ$ ، $\beta = 103,025(3)^\circ$ ، $\gamma = 109,189(3)^\circ$ متبلور می‌شود. ترکیب این ترکیب ۰/۵۲ است، از این رو کمپلکس آرایش حدواسط بین هرم با قائدهی مربع و دوهرمی مثلثی اطراف یون فلز مرکزی دارد [۳۷]. لیگاند به عنوان یک عامل دهندهی نیتروژن دو دنداندهی خنثی رفتار می‌کند. فضای هم آرایبی شامل چهار اتم نیتروژن خنثی دو مولکول ۱۰و۱-فنانتروپین است. جایگاه باقیمانده ساختار توسط اتم کلر اشغال می‌شود.

۱۳۴۱، 1293 cm^{-1} و 765 cm^{-1} با کمپلکس شدن با مس (II) افزایش می‌یابد، در حالی که نوار نزدیک به ناحیهی 1588 cm^{-1} تقریباً بدون تغییر می‌ماند [۳۶، ۳۵]. نوار 1514 cm^{-1} به ارتعاش تنفسی پیریدین نسبت داده می‌شود. نوار مشاهده شده در 3445 cm^{-1} به وجود آب در شبکه نسبت داده می‌شود.

بررسی ساختار بلوری ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L},\text{Cl},\text{H}_2\text{O}$
ساختار کمپلکس مس (II) به وسیلهی پراش پرتوی X تک بلور بدست آمد. ساختار مولکولی کمپلکس مس (II) در شکل ۱ نشان داده شده است. داده‌های بلورشناسی این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است. طول و زاویه پیوندهای انتخاب شده

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مربوط به ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L},\text{Cl},\text{H}_2\text{O}$

فرمول	$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CuN}_7\text{O}_7\text{S}$
F_w	۷۹۸٫۲۲
a (Å)	۱۰٫۸۷۸(۲)
b (Å)	۱۱٫۴۵۷(۲)
c (Å)	۱۶٫۲۶۷(۳)
α (deg)	۹۸٫۲۸۶(۳)
β (deg)	۱۰۳٫۰۲۵(۳)
γ (deg)	۱۰۹٫۱۸۹(۳)
space group	$P\bar{1}$
D_{calcd} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	۱٫۴۶۳
Z	۴
crystal system	سه میلی
volume (\AA^3)	۱۸۱۲٫۲(۷)
F(000)	۸۲۲
ضریب جذب (mm^{-1})	۰٫۸۵۴
Reflns. collected	۱۷۲۳۴
unique reflns.	۸۷۵۰
شاخص نیکویی برازش	۱٫۰۰۰
R_{int}	۰٫۰۳۲۰
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	۰٫۰۴۷۱
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	۰٫۱۱۲۷
R_1 (all data)	۰٫۰۸۵۶
wR_2 (all data)	۰٫۱۲۶۶
largest diff. peak and hole ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	۰٫۵۰۰ و -۰٫۳۱۰

جدول ۲ گزیده‌ای از طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی در ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L},\text{Cl},\text{H}_2\text{O}$

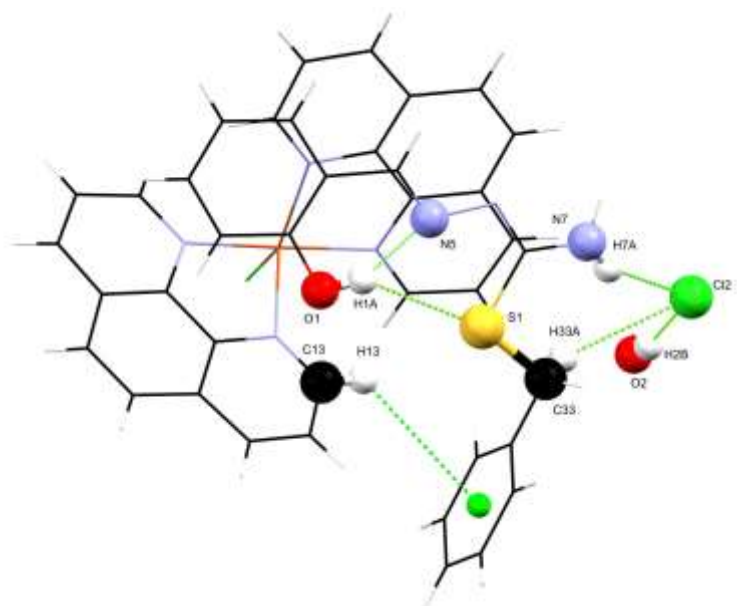
طول پیوند Å		زاویه پیوند (°)	
Cu1-N1	۲,۰۸۷(۲)	N1-Cu1-N4	۹۳,۸۴(۹)
Cu1-N2	۱,۹۹۳۳(۱۹)	N4-Cu1-N3	۷۹,۹۷(۸)
Cu1-N3	۲,۱۶۷(۲)	N3-Cu1-N2	۹۷,۸۳(۸)
Cu1-N4	۱,۹۹۱(۳)	N2-Cu1-N1	۸۱,۰۱(۸)
Cu1-Cl1	۲,۲۸۳۰(۹)	N1-Cu1-Cl1	۱۴۱,۵۹(۶)
		N4-Cu1-Cl1	۹۲,۸۱(۷)
		N3-Cu1-Cl1	۱۰۶,۵۱(۶)
		N2-Cu1-Cl1	۹۳,۹۵(۶)

نشان داده شده است. این پدیده ممکن است به دلیل آثار فضایی باشد. طول و زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی در جدول ۳ ارائه شده است. در واحد بی تقارن این ترکیب، شش برهم‌کنش درون مولکولی O1-H1A...S1, O1-H1A...N5, N7-H7A...Cl2, H7A...Cl2, C33-H33A...Cl2, O2-H2B...Cl2 و C13-H13...π به ترتیب با طول پیوندهای Å ۱,۸۱۱، Å ۲,۹۳۸، Å ۲,۳۹۴، Å ۲,۳۴۹ و Å ۳,۴۲۹ وجود دارد (شکل ۲). در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی O1ⁱ-H15...C15 و N7-H7B...N6ⁱⁱ (symmetry code *i*: 1-x, 1-y, -z; *ii*: 1-) Å ۲,۱۱۳ و Å ۲,۳۹۱ به ترتیب با طول پیوندهای Å ۲,۸۶۵ (شکل ۳). برهم‌کنش C20-H20...π : C34-C39)Cⁱⁱⁱ (symmetry code *iii*: x, y, 1+z) با طول پیوند Å ۲,۹۱۸ سبب رشد دوبعدی این بلور در جهت محور *a* می‌شود (شکل ۴). همچنین در این کمپلکس، پیوند هیدروژنی C2-H2...Cl2^{iv} (symmetry code *iv*: 1+x, 1+y, z) با طول پیوند Å ۲,۹۱۸ سبب گسترش بعد سوم این بلور در جهت محور *b* می‌شود (شکل ۵).

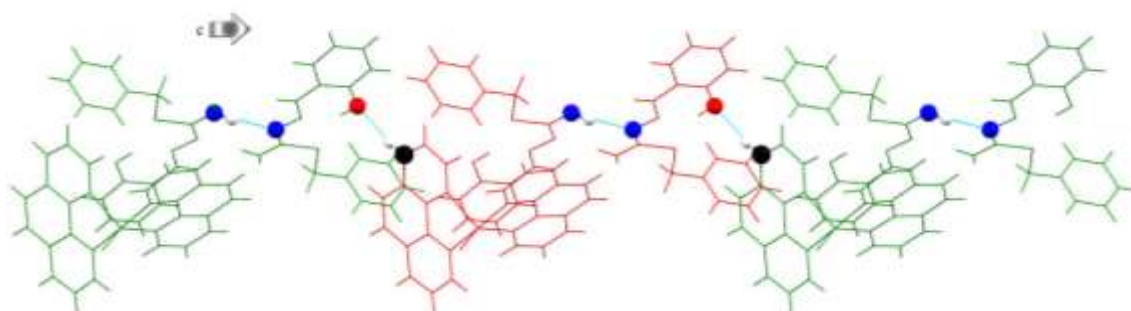
پیوندهای دهنده‌ی مس Cu1-N1, Cu1-N2, Cu1-N3, Cu1-N4 و Cu1-Cl1 به ترتیب با طول پیوندهای Å ۲,۰۸۷(۲)، Å ۱,۹۹۳۳(۱۹)، Å ۲,۱۶۷(۲)، Å ۱,۹۹۱(۳) و Å ۲,۲۸۳۰(۹) هستند، که توسط مقادیر مشاهده شده برای این دسته از کمپلکس‌های مس (II) تایید می‌شود [۳۷، ۳۸]. هشت زاویه‌ی پیوندی N1-N2-Cu1-N1, N3-Cu1-N2, N4-Cu1-N3, Cu1-N4-N2-Cu1- و N3-Cu1-Cl1, N4-Cu1-Cl1, N1-Cu1-Cl1 پیرامون اتم فلز مرکزی به ترتیب دارای مقادیر °۹۳,۸۴(۹)، °۷۹,۹۷(۸)، °۹۷,۸۳(۸)، °۸۱,۰۱(۸)، °۱۴۱,۵۹(۶) و °۱۰۶,۵۱(۶) هستند. اختلاف معنادار بین دو زاویه‌ی N2-Cu1-N1, N4-Cu1-N3 و دو زاویه N3-Cu1-N2, N1-Cu1-N4 به دلیل تشکیل حلقه‌ی پنج عضوی کی‌لیت است. این مشاهده برای کمپلکس‌های مس (II) دیگر نیز گزارش شده است [۳۹، ۴۰]. جالب این است که اتم کلر به اتم N4 حلقه ۱۰-فنانترولین نزدیک‌تر است، چنان که با مقایسه زاویه‌ی N4-Cu1-Cl1 (°۹۲,۸۱(۷)) و زاویه‌های N1-Cu1-Cl1 (°۱۴۱,۵۹(۶))، N3-Cu1-Cl1 (°۹۳,۹۵(۶)) و Cu1-Cl1 (°۱۰۶,۵۱(۶))

جدول ۳ جزئیات پیوند هیدروژنی (طول پیوند بر حسب Å).

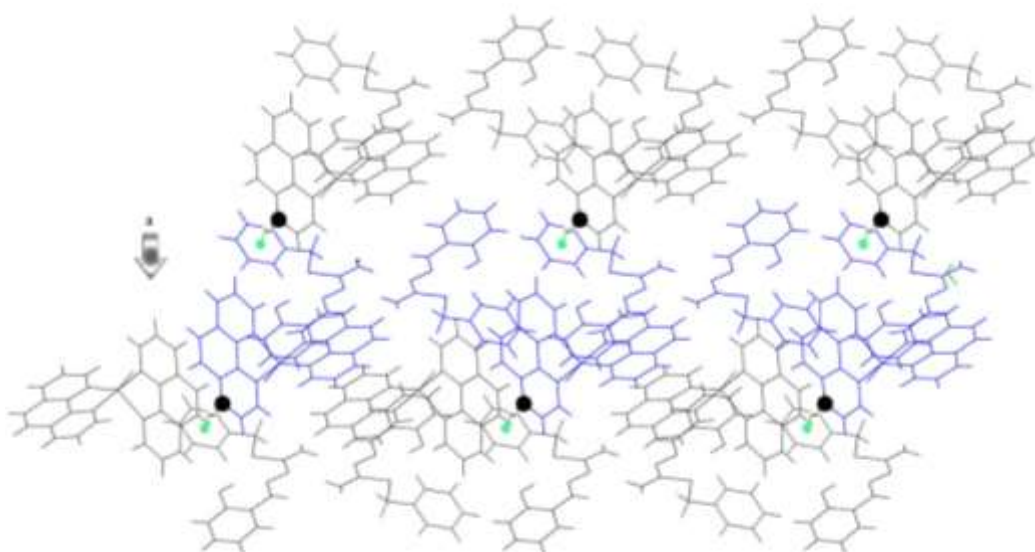
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-A)	<(DHA)
O1-H1A...S1	۰,۸۷	۲,۹۴	۳,۶۱۷(۲)	۱۳۶,۳
O1-H1A...N5	۰,۸۷	۱,۸۱	۲,۶۱۲(۳)	۱۵۲,۰
N7-H7A...Cl2	۰,۹۱	۲,۳۹	۳,۲۵۴(۲)	۱۵۷,۴
N7-H7B...N6	۰,۹۱	۲,۱۱	۳,۰۱۲(۳)	۱۶۹,۶
O2-H2B...Cl2	۰,۸۷	۲,۳۵	۳,۲۰۳(۲)	۱۶۷,۱
O2-H2A...Cl2	۰,۸۷	۲,۴۶	۳,۳۳۲(۳)	۱۷۶,۷



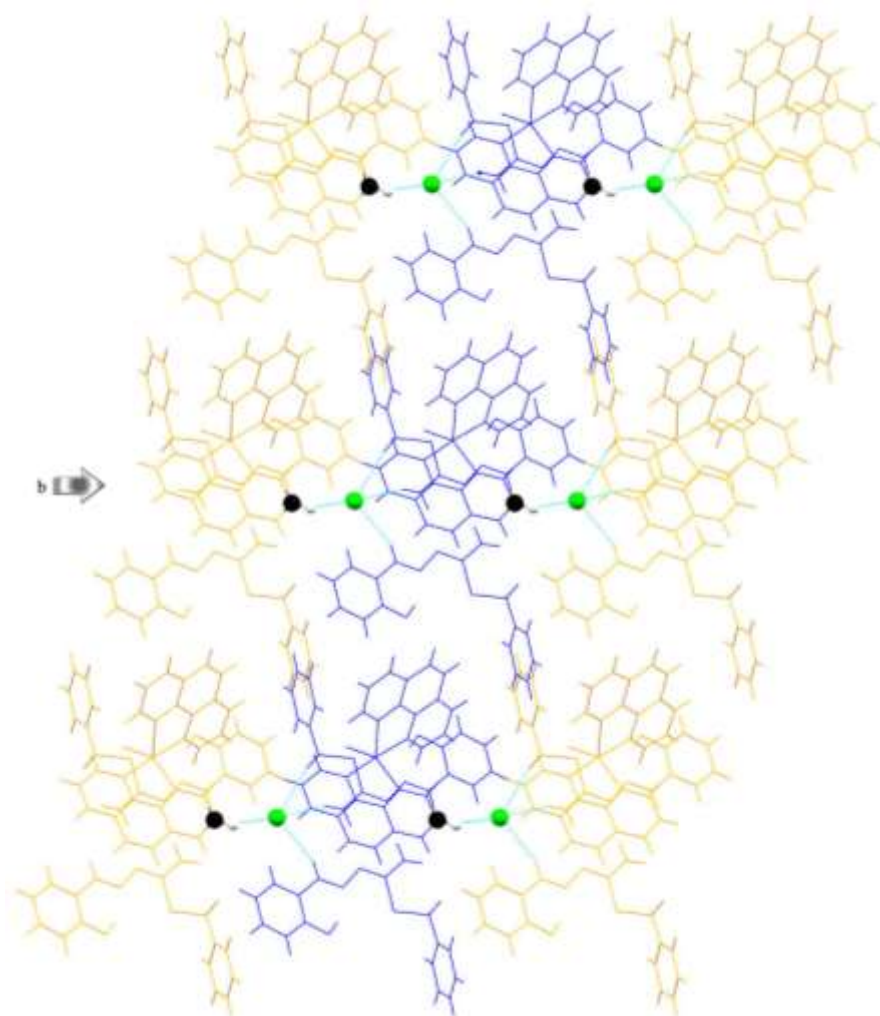
شکل ۲ برهم کنش‌های درون مولکولی در ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.



شکل ۳ گسترش یک بعدی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ در راستای محور c از طریق پیوندهای هیدروژنی $\text{C}15\text{-H}15\cdots\text{O}1^i$ و $\text{N}7\text{-H}7\text{B}\cdots\text{N}6^{ii}$ (symmetry code $i: 1-x, 1-y, -z$; $ii: 1-x, 1-y, 1-z$).



شکل ۴ رشد دو بعدی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ در راستای a از طریق برهم کنش $\text{C}20\text{-H}20\cdots\pi$ (C_{20}^{iii} : $\text{C}34\text{-C}39$) (symmetry code $iii: x, y, 1+z$).



شکل ۵ گسترش سه‌بعدی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ از طریق پیوند هیدروژنی $\text{C}2\text{-H}2\cdots\text{Cl}2^{iv}$ (symmetry code $iv: 1+x, 1+y, z$).

برداشت

یک لیگاند دهنده‌ی نیتروژن متقارن (Phen) و کمپلکس مس (II) آن با ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد. کمپلکس فلزی به‌وسیله تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فرسرخ شناسایی شد. به‌علاوه، پراش پرتوی X برای شناسایی کمپلکس فلزی انجام شد. تجزیه‌های عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد با مقادیر نظری همخوانی خوبی دارند. از بلورشناسی پرتوی X نتیجه گرفته می‌شود که هر یک از دو لیگاند او-۱۰-فنانترولین به عنوان یک کی‌لیت دو دندانه‌ی خنثی از طریق دو اتم نیتروژن به فلز مرکزی و هم‌چنین یک اتم کلر به فلز مرکزی کوئوردینه شده است. نتایج یک ترکیب پنج کوئوردینه حدواسط بین هرم با فائده‌ی مربع و دوهرمی

مثلی را برای مس نشان می‌دهند. هم‌چنین شش برهم‌کنش درون مولکولی $\text{O}1\text{-H}1\text{A}\cdots\text{S}1$ ، $\text{O}1\text{-H}1\text{A}\cdots\text{N}5$ ، $\text{N}7\text{-C}13\cdots\text{O}2\text{-H}2\text{B}\cdots\text{Cl}2$ ، $\text{C}33\text{-H}33\text{A}\cdots\text{Cl}2$ ، $\text{H}7\text{A}\cdots\text{Cl}2$ و $\text{H}13\cdots\pi$ در واحد بی‌تقارن این ترکیب وجود دارد. در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی $\text{C}15\text{-H}15\cdots\text{O}1^i$ و $\text{N}7\text{-H}7\text{B}\cdots\text{N}6^{ii}$ (symmetry Code $i: 1-x, 1-y, -z$; $ii: 1-x, 1-y, z$) موجب رشد یک‌بعدی این ترکیب می‌شوند. هم‌چنین برهم‌کنش $\text{C}20\text{-H}20\cdots\pi$ ($\text{C}_{\frac{2}{3}}^{iii}$: $\text{C}34\text{-C}39$) (symmetry $iii: x, y, 1+z$) باعث گسترش دوبعدی این بلور می‌شود. در آخر پیوند هیدروژنی $\text{C}2\text{-H}2\cdots\text{Cl}2^{iv}$ (symmetry code $iv: 1+x, 1+y, z$) سبب گسترش سه‌بعدی این بلور می‌شود.

قدردانی

نویسندگان این مقاله، مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های مالی دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه (طرح ۳/۳۷۰۱۴) ابراز می‌کنند.

کد CCDC ۱۵۴۴۰۹۷ حاوی داده‌های بلورشناسی برای این ترکیب است که می‌تواند بدون هزینه از www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif بارگذاری شود.

مراجع

- [1] Cotelesage J.J.H., Pushie M.J., Grochulski P., Pickering I.J., George G.N., "Metalloprotein active site structure determination: Synergy between X-ray absorption spectroscopy and X-ray crystallography", *Journal of Inorganic Biochemistry* 115 (2012) 127-137.
- [2] Pathan N.B., Rahatgaonkar A.M., Chorghade M.S., "Metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ catalyzed Aldol synthesis of pyrimidine-chalcone hybrids", *Catalysis Communications* 12 (2011) 1170-1176.
- [3] Gradinaru J., Forni A., Simonov Y., Popovici M., Zecchin S., Gdaniec M., Fenton D.E., "Mononuclear nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligands derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol and S-methylisothiosemicarbazones", *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 2728-2736.
- [4] Naskar J.P., Guhathakurta B., Lu L., Zhu M., "Oximate bridged dinuclear copper(II) complexes: Synthesis, crystal structure, magnetic, thermal, electrochemical aspects and BVS analysis", *Polyhedron* 43 (2012) 89-96.
- [5] Aytaç A., "Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of -Br and -OCH₂CH₃ substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media", *Journal of Materials Science* 45 (2010) 6812-6818.
- [6] Jia J., Tian Y., Li Z., "Mesoporous silica doped with a chemosensor based on phosphorescent copper(I) complex: Synthesis, characterization, photophysical property, and sensing behavior towards molecular oxygen", *Synthetic Metals* 161 (2011) 1377-1382.
- [7] Pardey A.J., Rojas A.D., Yáñez J.E., Betancourt P., Scott C., China C., Urbina C., Moronta D., Longo C., "Spectroscopic characterization of coordination complexes based on dichlorocopper(II) and poly(4-vinylpyridine): Application in catalysis", *Polyhedron* 24 (2005) 511-519.
- [8] Hakimi M., Vahedi H., Takjoo R., Rezaeifard A., "Nanoporous Silica Supported Novel Copper (II) Thiosemicarbazone Complexes as Selective and Reusable Catalysts for Oxidation of Alcohols Using H₂O₂", *International Journal of ChemTech Research* 4 (2012) 1658-1665.
- [9] Hu Z., Kerton F.M., "Room temperature aerobic oxidation of alcohols using CuBr₂ with TEMPO and a tetradentate polymer based pyridyl-imine ligand", *Applied Catalysis A: General* 413-414 (2012) 332-339.
- [10] Heshmatpour F., Rayati S., Afghan H.M., Abdolalian P., Neumueller B., "Copper(II) Schiff base complexes derived from 2,2'-dimethylpropandiamine: Synthesis, characterization and catalytic performance in the oxidation of styrene and cyclooctene", *Polyhedron* 31(2012) 443-450.
- [11] Wang Q., Bi C.F., Fan Y.H., Zhang X., Zuo J., Liu S.B., "A novel copper(II) complex with Schiff base derived from o-vanillin and L-methionine: Syntheses and crystal structures", *Russian Journal of Coordination Chemistry* 37 (2011) 228-234.
- [12] Arion V.B., Rapta P., Telser J., Shova S.S., Breza M., Lušpai M., J. Kožišek. "Syntheses, Electronic Structures, and EPR/UV-Vis-NIR Spectroelectrochemistry of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes with a Tetradentate Ligand Based on S-Methylisothiosemicarbazide", *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 2918-2931.
- [13] Tong M.L., Li L.J., Mochizuki K., Chang H.C., Chen X.M., Kitagawa S., "A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed-valence dimeric copper(I,II) units", *Chemical Communications* (2003) 428-429.
- [14] King P.B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY (1994) 829.
- [15] Feng-Tai Chen C., Tang G.-R., Jin G.-X., "Novel nickel(II) and copper(II) complexes with phenoxy-imidazole ligands: Syntheses, crystal structures and norbornene addition

- ECV304 cells*”, *Investigational New Drugs* 28 (2010) 421-432.
- [25] Belicchi-Ferrari M., Bisceglie F., Casoli C., Durot S., Morgenstern-Badarau I., Pelosi G., Pilotti E., Tarasconi P., “*Copper(II) and Cobalt(III) Pyridoxal Thiosemicarbazone Complexes with Nitroprusside as Counterion: Syntheses, Electronic Properties, and Antileukemic Activity*”, *Journal of Medicinal Chemistry* 48 (2005) 1671-1675.
- [26] Makode J.T., Yaul A.R., Bhadange S.G., Aswar A.S., “*Physicochemical characterization, thermal, and electrical conductivity studies of some transition metal complexes of bis-chelating Schiff base*”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54 (2009) 1372-1377.
- [27] Takjoo R., Ramsami P., Mague J., Hasani Z., Rhyman L., “*Dioxidomolybdenum(VI) complexes of allyl N'-2-hydroxy-3-methoxybenzylidencarbamohydrazone-thioate: Synthesis, spectral, and theoretical investigations*”, *Journal of Coordination Chemistry* 69 (2016) 1100-1109.
- [28] Mikula B., Puzio B., “*Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon*”, *Talanta*, 71 (2007) 136-140.
- [29] Mikula B., Puzio B., & Feist B., “*Preconcentration of Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) by solid-phase extraction method using 1,10-phenanthroline*”, *Journal of Analytical Chemistry* 64 (2009) 786-790.
- [30] Mikula B., Puzio B., Feist B., “*Application of 1,10-phenanthroline for preconcentration of selected heavy metals on silica gel*”, *Microchimica Acta* 166 (2009) 337-341.
- [31] Shabani A.M.H., Dadfarnia S., Dehghani Z., “*On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium*”, *Talanta* 79 (2009) 1066-1070.
- [32] Bruker-AXS3, SADABS, SAINT, SHELXTL, Madison, WI, 2016.
- [33] Sheldrick G. M., SHELXT, *Acta Crystallographica Section A* 71 (2015a) 3-8.
- polymerization*”, *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 3435-3442.
- [16] Takjoo R., Mague J., Akbari A., Ebrahimipour S.Y., “*Synthesis, structural, and thermal analyses of copper(II) and oxido-vanadium(IV) complexes of 4-bromo-2-((5-chloro-2-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol*”, *Journal of Coordination Chemistry* 66 (2013) 2852-2862.
- [17] Kurt Y.d., Ulküseven B., Tuna S., Ergüven M., Solakoğlu S., “*Iron(III) and nickel(II) template complexes derived from benzophenone thiosemicarbazones*”, *Journal of Coordination Chemistry* 62 (2009) 2172-2181.
- [18] Kurt Y.D., Ulküseven B., “*Unusual template condensation of benzophenone thiosemicarbazones and salicylaldehydes with nickel(II)*”, *Journal of Coordination Chemistry* 63 (2010) 828-836.
- [19] Refat M.S., El-Deen I.M., Anwer Z.M., El-Ghol S., “*Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of Schiff-base ligands derived from 5-arylsalicylaldehyde and thiosemicarbazide*”, *Journal of Coordination Chemistry* 62 (2009) 1709-1718.
- [20] Beraldo H., Gambino D. “*The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes*”, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* 4 (2004) 31.
- [21] Kizilcikli İ., Kurt Y.D., Akkurt B., Genel A.Y., Birteksz S., Ulküseven B., “*Antimicrobial activity of a series of thiosemicarbazones and their ZnII and PdII complexes*”, *Folia Microbiologica*, 52 (2007) 15-25.
- [22] Cocco M.T., Congiu C., Onnis V., Pellerano M.L., Logu A. De., “*Synthesis and antimycobacterial activity of new S-alkylisothiosemicarbazone derivatives*”, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 10 (2002) 501-506.
- [23] Amit N., Rahul J., “*Recent Advances in New Structural Classes of Anti-Tuberculosis Agents*”, *Current Medicinal Chemistry* 12 (2005) 1873-1886.
- [24] Atasever B., Ulküseven B., Bal-Demirci T., Erdem-Kuruca S., Solakoğlu Z., “*Cytotoxic activities of new iron(III) and nickel(II) chelates of some S-methyl-thiosemicarbazones on K562 and*

- [38] Galesic N., Trojko R., Leovac V.M., "Structure of (2,4-dihydroxybenzaldehyde S-methylisothiosemicarbazonato) isothiocyanato Copper(II)-dihydrate", Zeitschrift Für Kristallographie 203 (1993) 57-66.
- [39] Takjoo R., Akbari A., Ahmadi M., Amiri Rudbari H., Bruno G., "New 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde S-ethylisothiosemicarbazone and its mixed-ligand Cu(II) complex with imidazole: synthesis, characterization and DFT calculation", Central European Journal of Chemistry (11) (2013) 1844-1851.
- [40] Bourosh P.N., Zhovmir F.K., Simonov Y.A., Dvorkin A.A., Gerbelev N.V., "Crystalline and molecular-structure of S-methyl-N'-(3-carboxysalicylidene)isothiosemicarbazidato-O,N¹,N⁴(2-)-(amine) Copper(II)", Koordinatsionnaya Khimiya 19 (1993) 864-867.
- [34] Sheldrick G. M., SHELXL-2014, Acta Crystallographica Section C 71 (2015b) 3-8.
- [35] Ueno K., Martell A.E., "Infrared study of metal chelates of bisacetylacetonethylenediimine and related compounds", Journal of Physical Chemistry 59 (1955) 998-1004.
- [36] Campos-Vallette M.M., Clavijo R.E., Mendizabal F., Zamudio W., Baraona Ruth, Diaz G., "Infrared spectrum of the bis-(1,10-phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) perchlorate complexes", Vibrational Spectroscopy 12 (1996) 37-44.
- [37] Addison A. W., Rao N. T., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C., "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. (1984) 1349-1356.