

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 K-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون

میلاد محجوبی زاده^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 K-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون هیدروکلرید (H_2L)، نمک مس(II) استات تک آب 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 فروسرخ 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 تیوسمی کربازید 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، نمابر: ۰۵۱۳۸۷۹۶۴۱۶، پست الکترونیکی: rezatakjoo@yahoo.com

می گذارد [۲۰]. به طور کلی، ایزوتیوسمی کربازیدها و مشتق های آن ها، در کمپلکس ها، فعالیت های ضد باکتریایی، ضد قارچی [۲۱]، ضد میکروبی، ضد سل [۲۲، ۲۳] و ضد سرطان خون [۲۴، ۲۵] از خود نشان می دهند. در حوزه ی شیمی کوئوردیناسیون، شیف بازهای یکی از ترکیب های مهم در ساخت لیگاندها هستند [۲۶، ۲۷].

۱ و ۱۰-فنانترولین یکی از عامل های کی لیت ساز موثر برای تعدادی از یون های فلزی است. این ترکیب به عنوان یک عامل کمپلکس ساز به منظور پیش تغلیظ یون های فلزی بر کربن فعال (AC) [۲۸]، سیلیکاژل (SG) [۲۹]، کربوکسیلیک اسید (COOH) که با سیلیکاژل پیوند برقرار کرده است [۳۰] و آلومینا [۳۱] استفاده می شود.

در این پژوهش، یک کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl] \cdot H_2L, Cl, H_2O$ ساخته شده و به وسیله ی تجزیه عنصری و طیف فروسرخ شناسایی شد. همچنین ساختار حالت جامد کمپلکس مس (II) بررسی گردید (شمای ۱).

روش های تجربی

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

سنتز ترکیب S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروژن کلرید

به ۵ میلی لیتر مخلوط تعلیقی تیوسمی کربازید (۱۰۰۰ گرم، ۱۱ میلی مول) در اتانول، ۱/۴۰۰ گرم، (۱۱ میلی مول) بنزیل-کلرید افزوده شد. محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام آب گرم در دمای $80^\circ C$ ، تقطیر گردید. در نهایت به این محلول شفاف زرد رنگ، ترکیب سالیسیل آلدهید (۱/۳۰۰ گرم، ۱۱ میلی مول) 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 پنبه ای سفید رنگ حاصل صاف شده و با اتانول سرد شسته شد. فراورده در دسیکاتور حاوی سلیکاژل در شرایط خلاء خشک گردید.

سنتز ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl] \cdot H_2L, Cl, H_2O$

۱۰ میلی لیتر مخلوط تعلیقی اتانولی سبز رنگ از لیگاند سالیسیل آلدهید S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروکلرید (۵۰ mg، ۰/۱۵ mmol) و نمک مس (II) استات تک آب (۳۰ mg، ۰/۱۵ mmol) به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و ترکیب فنانترولین (۶۰ mg، ۰/۳۳ mmol) به ظرف واکنش، اضافه گردید. محلول سبز رنگ واکنش به مدت یک ساعت در دمای $80^\circ C$ ، 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 ۲۳/۱٪ (برپایه سالیسیل آلدهید S-بنزیل ایزوتیوسمی-کربازون. هیدروکلرید) در یخچال بدست آمد. بلورهای مورد نظر جداسازی شده و در محیط خشک شدند.

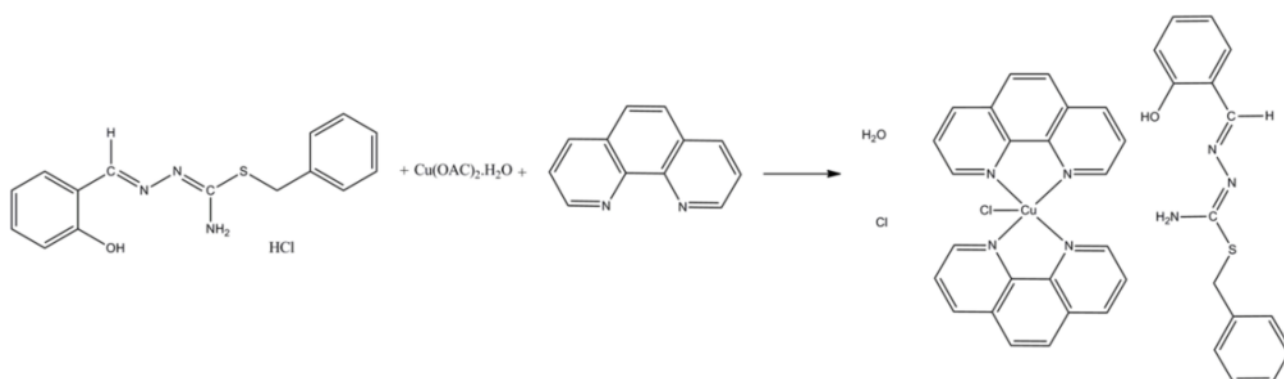
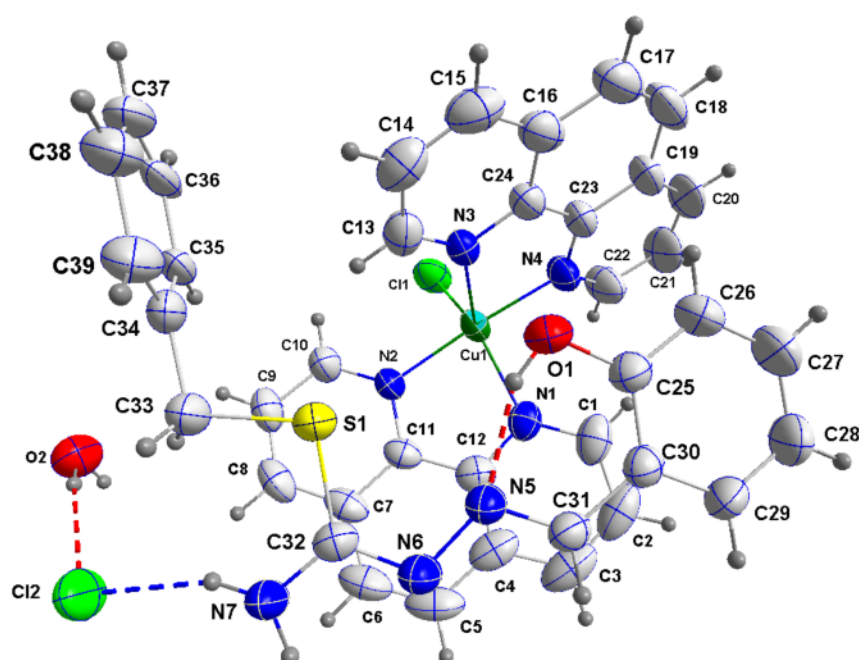
روش های مشخصه یابی

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

تجزیه ی عنصری برای $C_{39}H_{33}Cl_2CuN_7O_2S$ ، 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): ۳۴۴۵m، ۳۳۷۴w، ۳۲۶۴m، ۱۶۵۰s، ۱۴۴۳s، ۱۵۹۲m، ۱۵۱۴s، ۱۴۴۰m، ۱۲۱۴m، ۱۱۴۳s، ۱۰۴۳w، ۷۶۵m.

نتایج و بحث

از تقطیر S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروکلرید (H_2L) با $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ و ۱ و ۱۰-فنانترولین با نسبت مولی به ترتیب ۲:۱:۱ در حلال اتانول، کمپلکس لیگاند مخلوط مس (II) به دست آمد. فراورده نهایی بلور سبز مکعبی با نقطه ذوب $169^\circ C$ 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 حلال های 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 می دهد که ساختار ماده با ساختار پیشنهادی حدواسط بین هرم با قاعده ی مربع و دوهرمی مثلثی که چهار جایگاه توسط اتم های دهنده نیتروژن لیگاندهای ۱ و ۱۰-فنانترولین 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 بررسی های انجام شده، مراحل سنتز این کمپلکس به صورت شکل ۱ است.

شمای ۱ مراحل تهیهی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ شکل ۱ نمایی از ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

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 هیدروکسید 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 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 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 $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)$ 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 $\nu(\text{N}-\text{N})$ و قله قوی مشاهده شده در 1514 cm^{-1} نیز به احتمال زیاد مربوط به ترکیب ارتعاش‌های $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ 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

جدول ۱ آورده شده است. طول و زاویه پیوندهای انتخاب شده در جدول ۲ خلاصه شده است. این بلور در سیستم سه میلی با گروه فضایی $\bar{1}P$ با پارامترهای یاخته یک $a = 10.878(2) \text{ \AA}$, $b = 11.457(2) \text{ \AA}$, $c = 16.267(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.286(3)^\circ$, $\beta = 103.025(3)^\circ$, $\gamma = 109.189(3)^\circ$ متبلور می شود. τ ترینگونالیتی این ترکیب 0.52 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 دندانهای خنثی رفتار می کند. فضای هم آرایبی شامل چهار اتم نیتروژن خنثی دو مولکول 10 -فنانترولین است. جایگاه باقیمانده ساختار توسط اتم کلر اشغال می شود.

است. انرژی مدهای حلقه 10 -فنانترولین $\nu(CC)$ و $\nu(CN)$ در 1419 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1341 cm^{-1} و 1293 cm^{-1} با کمپلکس شدن با مس (II) افزایش می یابد، در حالی که نوار نزدیک به ناحیهی 1514 cm^{-1} تقریباً بدون تغییر می ماند [۳۵، ۳۶]. نوار 1514 cm^{-1} به ارتعاش تنفسی پیریدین نسبت داده می شود. نوار مشاهده شده در 3445 cm^{-1} به وجود آب در شبکه نسبت داده می شود.

بررسی ساختار بلوری ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl] \cdot H_2L \cdot Cl \cdot H_2O$

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. داده های بلورشناسی این ترکیب در

جدول ۱ داده های بلورشناسی مربوط به ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl] \cdot H_2L \cdot Cl \cdot H_2O$

فرمول	$C_{39}H_{33}Cl_2CuN_6O_7S$
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} (g/cm ³)	۱٫۴۶۳
Z	۴
crystal system	سه میلی
volume (Å 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 (eÅ ⁻³)	۰٫۵۰۰ و -۰٫۳۱۰

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

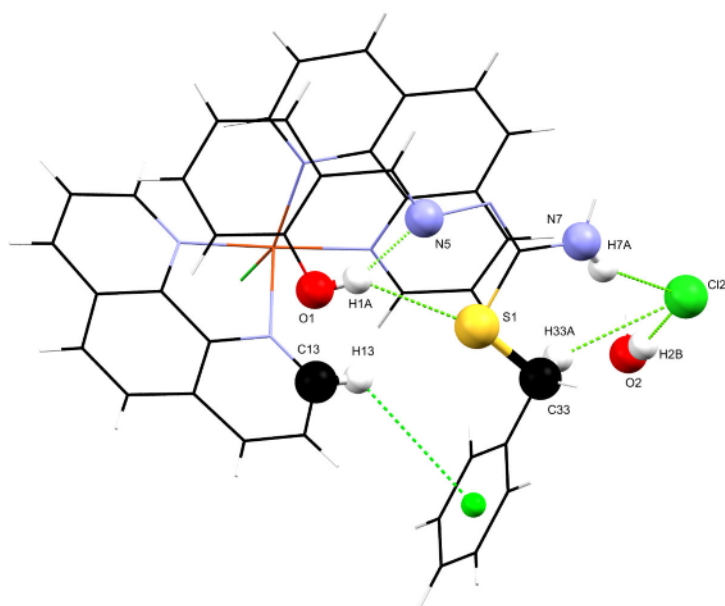
طول پیوند Å		زاویه پیوند (°)	
Cu1-N1	۲,۰۸۷(۲)	N1-Cu1-N4	۹۳,۸۴(۹)
Cu1-N2	۱,۹۹۳۳(۱۹)	N4-Cu1-N3	۷۹,۹۷(۸)
Cu1-N3	۲,۱۶۷(۲)	N3-Cu1-N2	۹۷,۸۳(۸)
Cu1-N4	۱,۹۹۱(۲)	N2-Cu1-N1	۸۱,۰۱(۸)
Cu1-Cl1	۲,۲۸۳۰(۹)	N1-Cu1-Cl1	۱۴۱,۵۹(۶)
		N4-Cu1-Cl1	۹۲,۸۱(۷)
		N3-Cu1-Cl1	۱۰۶,۵۱(۶)
		N2-Cu1-Cl1	۹۳,۹۵(۶)

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 بی‌تقارن این ترکیب، شش برهم‌کنش درون مولکولی $\text{O1-H1A}\cdots\text{S1}$ ، $\text{O1-H1A}\cdots\text{N5}$ ، $\text{N7-H7A}\cdots\text{Cl2}$ ، $\text{C33-H33A}\cdots\text{Cl2}$ ، $\text{O2-H2B}\cdots\text{Cl2}$ و $\text{H13}\cdots\pi$ 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 $\text{C15-H15}\cdots\text{O1}^{\text{i}}$ و $\text{N7-H7B}\cdots\text{N6}^{\text{ii}}$ (symmetry code *i*: 1-x, 1-y, -z; *ii*: 1-) به ترتیب با طول پیوندهای Å ۲,۳۹۱ و Å ۲,۱۱۳ سبب گسترش یک‌بعدی این بلور در جهت محور *c* می‌شوند (شکل ۳). برهم‌کنش $\text{C34-C39}\cdots\pi$ (symmetry code *iii*: x, y, 1+z) با طول پیوند Å ۲,۸۶۵ سبب رشد دوبعدی این بلور در جهت محور *a* می‌شود (شکل ۴). هم‌چنین در این کمپلکس، پیوند هیدروژنی $\text{C2-H2}\cdots\text{Cl2}^{\text{iv}}$ (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).

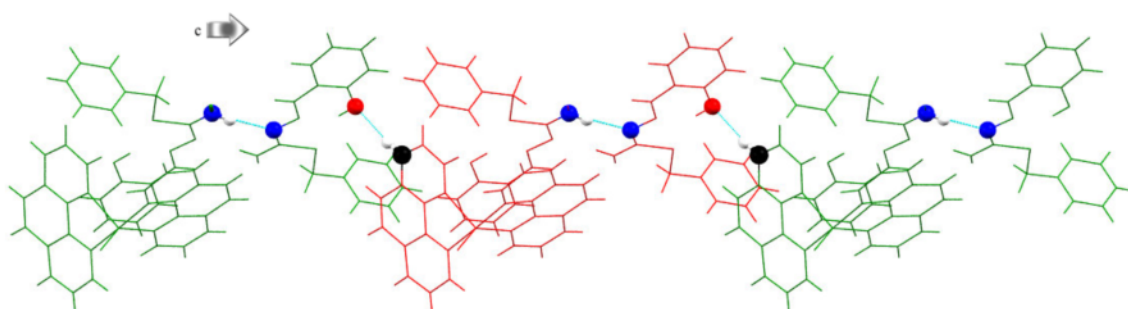
پیوندهای دهنده‌ی مس Cu1-N1 ، Cu1-N2 ، Cu1-N3 و Cu1-N4 به ترتیب با طول پیوندهای Å ۲,۰۸۷(۲)، Å ۱,۹۹۱(۲)، Å ۲,۱۶۷(۲) و Å ۲,۲۸۳۰(۹) هستند، که توسط مقادیر مشاهده شده برای این دسته از کمپلکس‌های مس(II) تایید می‌شود [۳۷، ۳۸]. هشت زاویه‌ی پیوندی N1-N2-Cu1-N1 ، N3-Cu1-N2 ، N4-Cu1-N3 ، Cu1-N4-N2-Cu1-N1 ، N3-Cu1-Cl1 ، N4-Cu1-Cl1 و N1-Cu1-Cl1 پیرامون اتم فلز مرکزی به ترتیب دارای مقادیر $93.84(9)^\circ$ ، $79.97(8)^\circ$ ، $97.83(8)^\circ$ ، $81.01(8)^\circ$ ، $141.59(6)^\circ$ ، $92.81(7)^\circ$ و $106.51(6)^\circ$ 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 و زاویه‌های N1-Cu1-Cl1 ($141.59(6)^\circ$)، N3-Cu1-Cl1 ($106.51(6)^\circ$) و N2-Cu1-Cl1 ($93.95(6)^\circ$)

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

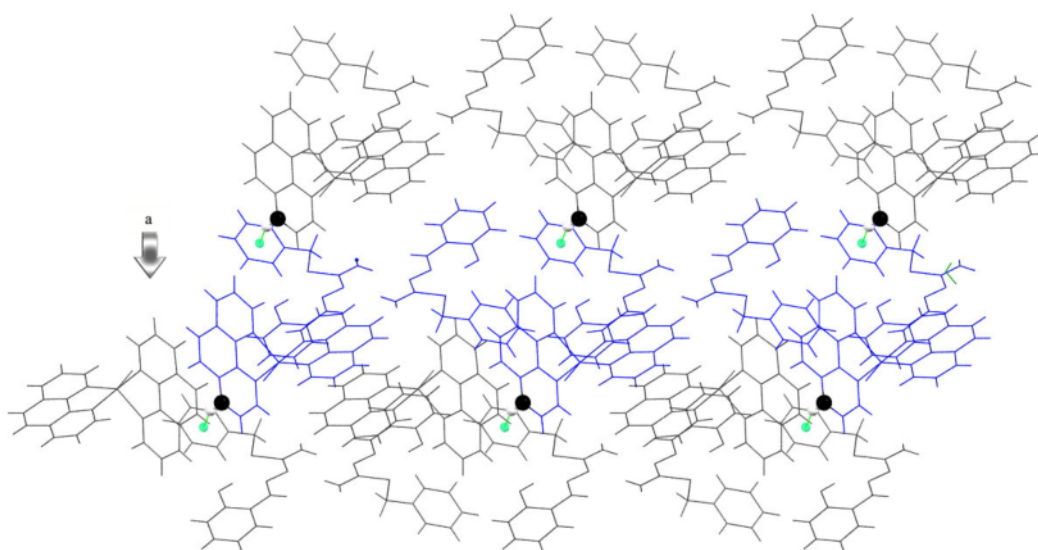
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-A)	<(DHA)
O1-H1A...S1	۰,۸۷	۲,۹۴	۳,۶۱۷(۲)	۱۳۶,۳
O1-H1A...N5	۰,۸۷	۱,۸۱	۲,۶۱۲(۳)	۱۵۲,۰
N7-H7A...Cl2	۰,۹۱	۲,۳۹	۳,۲۵۴(۲)	۱۵۷,۴
N7-H7B...N6	۰,۹۱	۲,۱۱	۳,۰۱۲(۳)	۱۶۹,۶
O2-H2B...Cl2	۰,۸۷	۲,۳۵	۳,۲۰۳(۲)	۱۶۷,۱
O2-H2A...Cl2	۰,۸۷	۲,۴۶	۳,۳۳۲(۳)	۱۷۶,۷



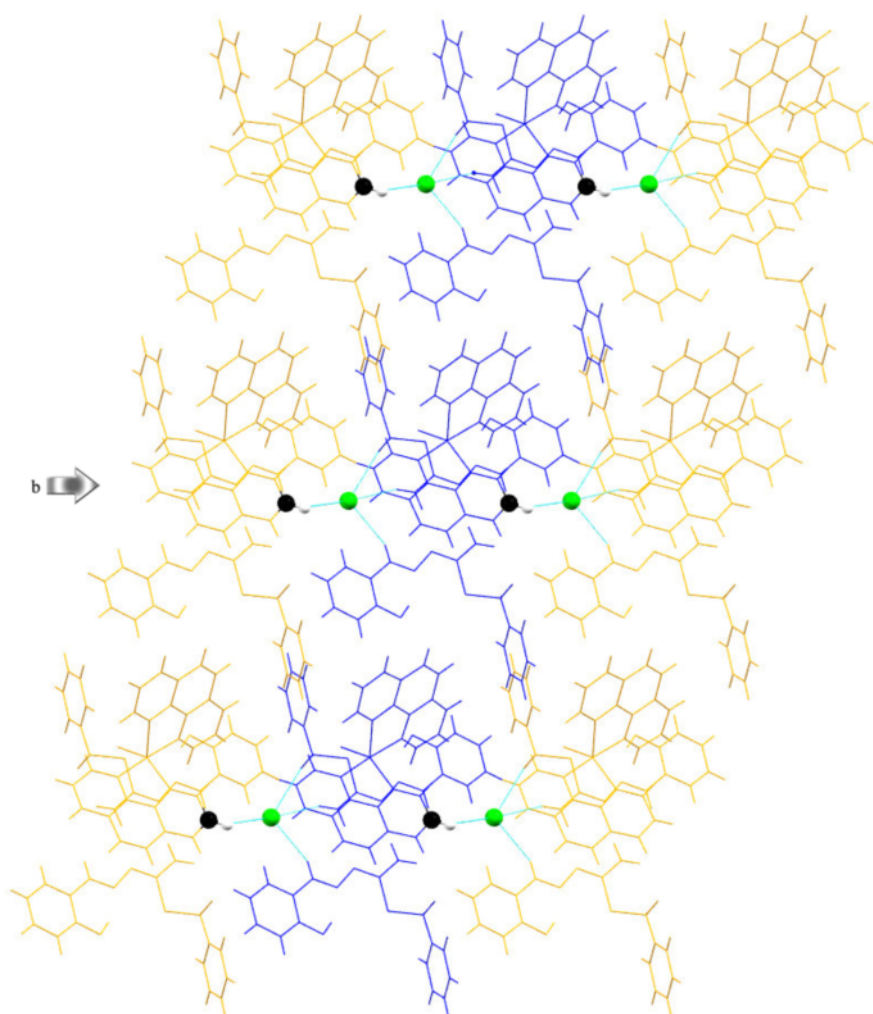
شکل ۲. برهم‌کنش‌های درون مولکولی در ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.



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 $\text{C15-H15}\cdots\text{O1}^i$ و $\text{N7-H7B}\cdots\text{N6}^{ii}$ (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 برهم‌کنش $\text{C20-H20}\cdots\pi: \text{C34-C39}$ (symmetry code $iii: x, y, 1+z$).



شکل ۵ گسترش سه بعدی 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 به وسیله تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فروسرخ شناسایی شد. به علاوه، 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 ۱۰ و 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 قاعده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی را برای مس نشان می‌دهند. همچنین شش برهم‌کنش درون مولکولی $\text{O}1-\text{H}1\text{A}\cdots\text{S}1$ ، $\text{O}1-\text{H}1\text{A}\cdots\text{N}5$ ، $\text{N}7-\text{C}13-\text{H}13\cdots\pi$ ، $\text{O}2-\text{H}2\text{B}\cdots\text{Cl}2$ ، $\text{C}33-\text{H}33\text{A}\cdots\text{Cl}2$ ، $\text{H}7\text{A}\cdots\text{Cl}2$ در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی $\text{C}15-\text{H}15\cdots\text{O}1^i$ و $\text{H}7\text{B}\cdots\text{N}6^{ii}$ symmetry Code $i: 1-x, 1-y, -z$; $ii: 1-x, 1-y, -z$ موجب رشد یک بعدی این ترکیب می‌شوند. همچنین برهم‌کنش $\text{C}20-\text{H}20\cdots\pi: \text{C}34-\text{C}39$ symmetry $iii: x, y, 1+z$ باعث گسترش دوبعدی این بلور می‌شود.

towards molecular oxygen", *Synthetic Metals* 161 (2011) 1377-1382.

[7] Pardey A.J., Rojas A.D., Yáñez J.E., Betancourt P., Scott C., Chinea 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 H_2O_2 ", *International Journal of ChemTech Research* 4 (2012) 1658-1665.

[9] Hu Z., Kerton F.M., "Room temperature aerobic oxidation of alcohols using $CuBr_2$ 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'-dimethyl-propandiamine: 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., Raptá P., Telser J., Shova S.S., Breza M., Lušpai M., J. Kožisek. "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.

در آخر پیوند هیدروژنی $C2-H2 \cdots Cl2^{iv}$ (symmetry code $iv: 1+x, 1+y, z$) سبب گسترش سه بعدی این بلور می شود.

قدردانی

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

کد CCDC ۱۵۴۴۰۹۷ حاوی داده های بلورشناسی برای این ترکیب است که می تواند 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

- [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 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-methoxybenzylidenecarbamohydrazonothioate: 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.
- [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 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)methylphenol", *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-aryazo-salicylaldehyde 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., Birteksiz 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.

- methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate*", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. (1984) 1349-1356.
- [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., Gerbeleu 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.
- [32] Bruker-AXS3, SADABS, SAINT, SHELXTL, Madison, WI, 2016.
- [33] Sheldrick G. M., SHELXT, Acta Crystallographica Section A 71 (2015a) 3-8.
- [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 bisacetylacetoneethylenediimine 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-