



## سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس جدید مس(II) بر پایه لیگاند چهاردندانه باز شیف از پیریدین و ۱و۶-دی آمینو-۳-آزاهگزان

شیدا احمدی<sup>\*</sup>، پروانه دلیر خیراللهی نژاد

گروه شیمی دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۹/۱، نسخه نهایی: ۹۹/۱۱/۲۹)

**چکیده:** لیگاند چهار دندانه‌ی  $N^1-3-$  ((پیریدین-۲-ایل متیلن) آمینو) پروپیل) اتان-۱و۲- دی آمین با فرمول مولکولی  $C_{11}H_{18}N_4$  بر اساس واکنش تراکمی پیریدین-۲-کربالدهید با ۱و۶-دی آمینو-۳-آزاهگزان با نسبت مولی ۱:۱ با بازده ۶۵ درصد تهیه شد و سپس کمپلکس این لیگاند با مس (II) برمید سنتز و شناسایی گردید. کمپلکس با طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ، تجزیه عنصری و پراش پرتوی ایکس بررسی شد. نتایج نشان می‌دهند که این کمپلکس در سیستم بلوری سه‌میل با گروه فضایی  $P\bar{1}$  متبلور می‌شود و دارای ساختار هرمی با قاعده مربعی انحراف یافته است. همچنین، در شبکه‌ی بلوری این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی وجود دارند. در این پیوندها، اتم‌های کربن و نیتروژن به‌عنوان دهنده‌ی پیوند هیدروژنی، اتم هالید به‌عنوان پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی و اتم اکسیژن به‌عنوان دهنده و پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** ساختار بلوری؛ کمپلکس مس (II)؛ پیریدین؛ باز شیف.

### مقدمه

بسیاری از کمپلکس‌های فلزات واسط بر پایه لیگاندهای دربردارنده اتم دهنده‌ی نیتروژن سنتز شده‌اند که به‌عنوان کاتالیزور همگن به‌کار رفته و بسیار کارآمد و انتخابی عمل می‌کنند [۲،۱]. همچنین، کمپلکس‌های فلزات واسط با لیگاندهای نیتروژن دهنده نقش مهمی در زمینه‌ی الکتروشیمیایی، مسائل زیست محیطی و فعالیت‌های زیستی مانند پروتئین، اسیدهای نوکلئیک، ویتامین‌ها و داروها دارند [۴،۳].

لیگاندهای دربردارنده حلقه‌ی پیریدین در حال گسترش هستند، زیرا در سنتز ترکیب‌های آلی و بررسی شیمی همارایی فلزات واسط نقش مهمی دارند. بسیاری از کمپلکس‌های فلزات بر پایه لیگاندهای پیریدین دارای پایداری بالا در برابر رطوبت و اکسیژن جوی هستند. این عوامل منجر به تمرکز بیشتر بر سنتز لیگاندهای دارای حلقه پیریدین شده است [۷-۵]. کمپلکس‌های مس با هر دو حالت اکسایش I و II تشکیل

می‌شوند. مس(I) دارای کمپلکس‌های مونومر، دایمر، تترامر و هگزامر است [۸]. عدد همارایی فلز مس ممکن است از ۳ تا ۶ باشد. بیشتر کمپلکس‌های مس (II) یک هسته‌ای هستند و ساختار چاروجهی دارند. البته، ترکیب‌هایی با لیگاند دودندانه‌ی خنثی NS همراه با دو هالوژن و سه دندانه NNS، ONS با ساختار هرمی با قاعده مربعی و مسطح‌مربعی دیده شده‌اند [۹-۱۴]. البته در تعدادی از کمپلکس‌های مس (II) نیز، اتم مرکزی دارای آرایش هشت‌وجهی است.

در این پژوهش، نخست لیگاند چهاردندانه‌ای جدید برآمده از پیریدین با فرمول بسته‌ی  $C_{11}H_{18}N_4$  و به‌نام  $N^1-3-$  ((پیریدین-۲-ایل متیلن) آمینو) پروپیل) اتان-۱و۲- دی آمین ( $NANP$ ) سنتز و شناسایی شد. در مرحله بعد، کمپلکس جدید آن با مس(II) برمید با فرمول  $[Cu(NANP)Br] \cdot Br \cdot H_2O$  تهیه و ساختار آن با بررسی‌های طیفسنجی تایید شد.

## بخش تجربی

## مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

پیریدین-۲-کربالدهید، ۱-۶-دی‌آمینو-۳-آزاهگزان، مس برمید و متانول از شرکت مرک تهیه و بدون خالص سازی استفاده شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده برای مشخصه‌یابی کمپلکس عبارتند از: طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مدل Thermo 8400-Shimadzu، دستگاه تجزیه‌ی عنصری Finnigan Flash و پراش‌سنج پرتوی ایکس Rigaku XtaLAB.

## روش تهیه

تهیه‌ی لیگاند  $N^1-3-((\text{پیریدین-۲-یل متیلن}) \text{آمینو})$  پروپیل اتان-۱-۲-دی‌آمین (NANP).

محلول ۰/۵۳ گرم (۵ میلی‌مول) پیریدین-۲-کربالدهید در ۱۰ میلی‌لیتر متانول به محلول ۰/۵۸ گرم (۵ میلی‌مول) ۱-۶-دی‌آمینو-۳-آزاهگزان در ۱۰ میلی‌لیتر متانول اضافه شد. محلول واکنش برای ۳ ساعت تقطیر گردید. حلال و مواد اولیه‌ی اضافی به‌وسیله‌ی دستگاه دورانی حذف شد و یک فراورده روغنی بی‌رنگ به‌دست آمد که تلاش‌ها برای تبلور ترکیب به دست آمده بی‌نتیجه بود (شکل ۱). بازده تهیه‌ی این ترکیب با جرم مولی ۲۰۶/۳ گرم بر مول حدود ۶۵ درصد محاسبه شد.

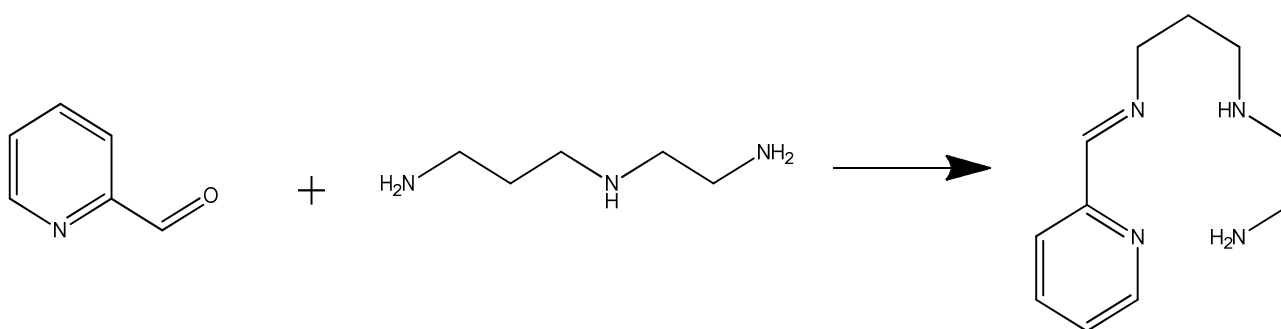
برخی از نوارهای جذبی این ترکیب در طیف‌سنجی فروسرخ

در  $cm^{-1}$   $(\nu_{as} NH_2)$   $3400 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\nu_{as} CH_2)$   $2936 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\nu C = N^{imine})$   $1660 \cdot cm^{-1}$   $(\nu_s CH_2)$   $1588 \cdot cm^{-1}$  و  $(\nu C = N^{py})$   $1570 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\delta NH_2)$   $1590 \cdot cm^{-1}$  و  $(\nu C=C)^{ar}$   $1470 \cdot cm^{-1}$  ظاهر شدند.

داده‌های نظری و تجربی تجزیه‌ی عنصری بر اساس فرمول تجربی  $C_{11}H_{18}N_4$  در جدول ۱ آورده شده است. همخوانی خوب آن‌ها تهیه‌ی لیگاند مورد نظر را تایید می‌کند.

تهیه‌ی کمپلکس  $[Cu(NANP)Br]Br \cdot H_2O$ 

محلول ۰/۲۰ گرم (۱ میلی‌مول) لیگاند NANP در ۵ میلی‌لیتر متانول به محلول ۰/۲۲ گرم (۱ میلی‌مول) مس برمید در ۵ میلی‌لیتر متانول اضافه شد. سپس مخلوط واکنش برای ۶ ساعت تقطیر شد. با تبخیر آهسته‌ی حلال، بلورهای آبی‌رنگ مناسب برای بلورشناسی پرتوی ایکس پس از ۳ روز به‌دست آمدند. بازده تهیه‌ی این ترکیب ۵۲ درصد محاسبه شد. کمپلکس در  $169^\circ C$  ذوب شد. برخی از نوارهای جذبی این ترکیب در طیف‌سنجی فروسرخ در  $cm^{-1}$   $(\nu_{as} NH_2)$   $3383 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\nu_{as} CH_2)$   $2936 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\nu_s CH_2)$   $2862 \cdot cm^{-1}$ ،  $(\nu C=C)^{ar}$   $1470 \cdot cm^{-1}$  و  $(\delta_{as} CH_2)$   $1454 \cdot cm^{-1}$  ظاهر شدند. داده‌های نظری و تجربی تجزیه‌ی عنصری بر اساس فرمول تجربی  $[Cu(NANP)Br]Br \cdot H_2O$  در جدول ۲ آورده شده است، که همخوانی خوب آن‌ها تهیه‌ی کمپلکس را تایید می‌کند.



شکل ۱ واکنش تهیه‌ی لیگاند NANP.

جدول ۱ نتایج تجزیه‌ی عنصری (CHN) لیگاند NANP.

عنصر	مقادیر نظری (درصد)	مقادیر تجربی (درصد)
C	۶۴/۰۵	۶۴/۷۳
H	۸/۸۰	۸/۴۳
N	۲۷/۱۶	۲۶/۸۴

جدول ۲ نتایج تجزیه‌ی عنصری (CHN) کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

عنصر	مقادیر نظری (درصد)	مقادیر تجربی (درصد)
C	۲۹٫۵۱	۲۹٫۳۷
H	۴٫۵۰	۴٫۶۶
N	۱۲٫۱۶	۱۲٫۰۳

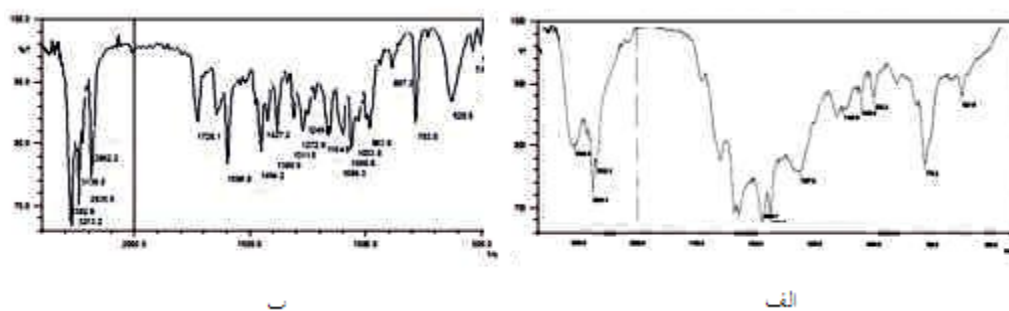
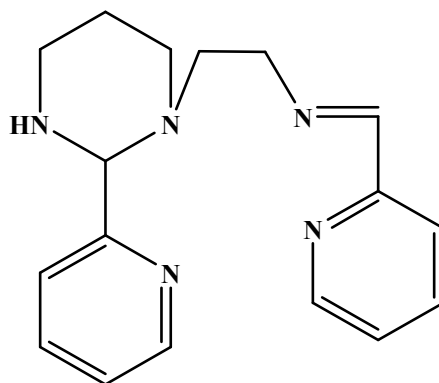
## نتایج و بحث

## یافته‌های طیف سنجی

از واکنش پیریدین-۲-کربالدهید با ۱و۶-دی‌آمینو-۳-آزاهگزان با نسبت مولی ۱:۱  $\text{N}^1$ -۳-((پیریدین-۲-ایل متیلن) آمینو) پروپیل) اتان-۲و۱- دی آمین (NANP) تهیه شده که فراورده به صورت روغنی است. طیف سنجی فرو سرخ تشکیل لیگاند NANP را تایید می‌کند. در طیف FT-IR لیگاند NANP، نوار شاخص در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{NH}_2$  است. وجود دو نوار، یکی بالای  $1600\text{ cm}^{-1}$  و دیگری پایین تر از آن، مربوط به  $\text{C}=\text{N}$  و نشان دهنده وجود حلقه‌ی پیریدین به همراه گروه ایمینی است (شکل ۲). لیگاند NANP به طور ذاتی یک لیگاند چهاردندانه‌ی نیتروژن دهنده محسوب می‌شود. این فراورده یک نیمه سالن است که از تراکم یک مرحله‌ای

پیریدین-۲-کربالدهید با ۱و۶-دی‌آمینو-۳-آزاهگزان با نسبت مولی ۱:۱ شکل می‌گیرد. این در حالی است که در صورت انجام واکنش با نسبت مولی ۱:۳ زیر تابش امواج ریزموج، فراورده  $\text{L}^2$  (شکل ۳) به دست می‌آید [۱۵].

از واکنش لیگاند NANP با محلول متانولی مس برمید با نسبت مولی ۱:۱ بلورهای آبی رنگ کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  به دست آمدند. به منظور تعیین حالت هم‌آرایی و اتم‌های هم‌آرای لیگاند در کمپلکس، داده‌های طیفی و ساختاری کمپلکس بررسی شد. با مقایسه‌ی طیف‌های فروسرخ لیگاند و کمپلکس دیده می‌شود که مد ارتعاشی کششی گروه کربونیل در کمپلکس نسبت به لیگاند به سمت بسامدهای بالاتر جابجا شده است.

شکل ۲ طیف‌های FT-IR (الف) لیگند NANP و (ب) کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ شکل ۳ ۲- (تترا هیدرو-۲- (پیریدین-۲-یل) پیریمیدین-۱- (۲-یل)-۳- (پیریدین-۲-یل) متیلن) اتان آمین ( $\text{L}^2$ )

بلورشناسی ترکیب  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

طیف پراش پرتوی ایکس در دمای ۱۷۰ کلوین ثبت شد و با بسته نرم‌افزاری CrystalClear پردازش گردید [۱۶]. ساختار به روش مستقیم بررسی شد و برای پالایش از روش حداقل مربعات و نرم‌افزار Olex-II استفاده گردید [۱۷]. ساختار مولکولی نیز با نرم‌افزار Ortep-III رسم شد [۱۸]. سرانجام،

شکل‌های مورد نظر با نرم‌افزار گرافیکی Mercury رسم گردیدند. یافته‌های بلورشناسی به دست آمده برای بلورهای کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  در جدول ۳ آورده شده است. طول پیوندها و زوایای پیوندی برگزیده به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ ارایه شده‌اند.

جدول ۳ مشخصه‌های بلورشناسی  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

فرمول تجربی	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}$
جرم مولکولی (گرم بر مول)	۴۴۷٫۶۷
دما (کلوین)	۱۷۰
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	$۰٫۰۹ \times ۰٫۰۶ \times ۰٫۰۶$
سیستم بلوری	سه‌میل
گروه فضایی	$P\bar{1}$
a (انگستروم)	۷٫۸۵۴۸(۳)
b (انگستروم)	۹٫۹۰۴۸ (۵)
c (انگستروم)	۱۱٫۱۲۸۴(۵)
$\alpha$ (درجه)	۸۸٫۵۲۳(۴)
$\beta$ (درجه)	۷۰٫۰۹۳(۴)
$\gamma$ (درجه)	۷۹٫۵۵۷(۴)
حجم یاخته یکه ( $\text{\AA}^3$ )	۷۹۹٫۹۶(۷)
تعداد مولکول در یاخته یکه	۲
تعداد مولکول در یاخته بی تقارن	۱
چگالی (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۱٫۸۵۹
$F(000)$	۴۴۲
مقادیر $l, k, h$	$-۱۲ \leq k \leq ۱۳, -۱۰ \leq h \leq ۱۰, -۱۸ \leq l \leq ۱۸$
گستره $2\theta$ ثبت شده (درجه)	۵٫۸۹۱۸ تا ۳٫۸۹۶
$R_1 / WR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	۰٫۰۵۶۳ / ۰٫۰۲۹۵
$R_1 / WR_2$	۰٫۰۵۹۰ / ۰٫۰۳۳۶
شماره CCDC	۱۵۴۵۴۳۹

جدول ۴ طول پیوندهای برگزیده در کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

شماره	پیوند	طول (Å)
۱	Br <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub>	۲٫۷۹۱(۵)
۲	Cu <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	۲٫۰۳۵(۲)
۳	Cu <sub>1</sub> -N <sub>4</sub>	۲٫۰۰۶(۲)
۴	Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	۲٫۰۱۷(۲)
۵	Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	۱٫۹۹۱(۲)
۶	N <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	۱٫۳۶۰(۳)
۷	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	۱٫۳۳۳(۳)
۸	N <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	۱٫۴۸۶(۳)
۹	N <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	۱٫۴۷۵(۴)
۱۰	N <sub>3</sub> -C <sub>10</sub>	۱٫۴۶۴(۴)
۱۱	N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	۱٫۲۷۲(۳)
۱۲	N <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	۱٫۴۶۲(۴)
۱۳	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	۱٫۴۶۵(۳)
۱۴	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	۱٫۳۸۰(۳)
۱۵	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	۱٫۳۸۸(۳)
۱۶	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	۱٫۳۸۰(۴)
۱۷	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	۱٫۳۸۱(۴)
۱۸	C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	۱٫۵۰۶(۵)
۱۹	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	۱٫۵۰۲(۴)
۲۰	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	۱٫۵۰۲(۴)

جدول ۵ زاویه‌های برگزیده در کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

شماره	اثرها	زاویه (°)
۱	Br <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	۱۰۲٫۱۹(۶)
۲	Br <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>4</sub>	۹۴٫۸۲(۶)
۳	Br <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	۹۴٫۰۸(۶)
۴	Br <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	۸۹٫۵۰(۶)
۵	N <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>4</sub>	۹۸٫۴۰(۹)
۶	N <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	۱۶۲٫۸۴(۹)
۷	N <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	۸۱٫۲۸(۹)
۸	N <sub>4</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	۸۵٫۵۰(۹)
۹	N <sub>4</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	۱۷۵٫۶۴(۹)
۱۰	N <sub>3</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	۹۳٫۵۶(۹)
۱۱	Cu <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	۱۱۱٫۴(۲)
۱۲	Cu <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	۱۳۰٫۱(۲)
۱۳	C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	۱۱۸٫۱(۲)
۱۴	Cu <sub>1</sub> -N <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	۱۰۹٫۰(۲)
۱۵	Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	۱۱۸٫۴(۲)
۱۶	Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>10</sub>	۱۰۶٫۸(۲)
۱۷	C <sub>9</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>10</sub>	۱۱۴٫۹(۲)
۱۸	Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	۱۱۴٫۴(۲)
۱۹	Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	۱۲۵٫۱(۲)
۲۰	C <sub>6</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	۱۲۰٫۴(۲)
۲۱	N <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	۱۱۴٫۳(۲)
۲۲	N <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	۱۲۲٫۳(۲)
۲۳	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	۱۲۳٫۳(۲)
۲۴	N <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	۱۱۷٫۹(۲)
۲۵	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	۱۲۲٫۶(۲)
۲۶	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	۱۱۸٫۹(۲)
۲۷	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	۱۱۸٫۸(۲)
۲۸	N <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	۱۱۲٫۵(۲)
۲۹	N <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	۱۱۳٫۱(۳)
۳۰	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	۱۱۹٫۳(۳)
۳۱	N <sub>3</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	۱۰۸٫۹(۲)
۳۲	N <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>	۱۰۹٫۴۰(۲)
۳۳	C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	۱۱۶٫۳(۳)

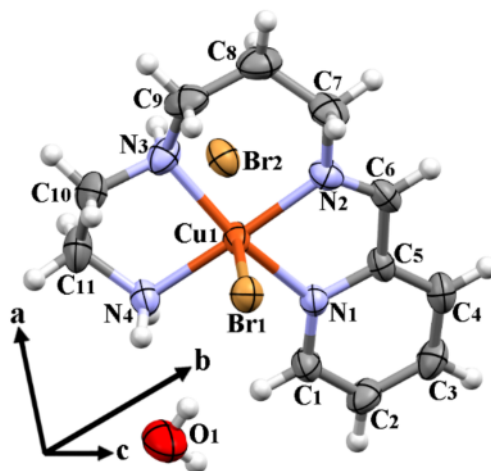
ساختار بلوری ترکیب  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

بررسی داده‌های بلورشناسی به‌دست آمده از پراش پرتوی ایکس بلورهای کمپلکس نشان می‌دهد که این ترکیب بصورت  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  در سیستم بلوری سه‌میل و گروه فضایی  $P\bar{1}$  متبلور شده است. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل ۴ نشان داده شده است. در ساختار بلوری این کمپلکس، اتم مس با چهار اتم نیتروژن لیگاند NANP و یک یون برمید هم‌تافت شده است؛ برم دوم در خارج غشای هم‌تافت وجود دارد و به عنوان یون منفی همراه است. هندسه پنج هم‌تافت می‌تواند با ساختارهای هرمی با قاعده مربعی یا دوهرمی مثلثی همخوانی داشته باشد. برای تعیین هندسه چنین ساختارهایی از رابطه‌ی ادیسون و همکارانش استفاده می‌شود [۱۹]:

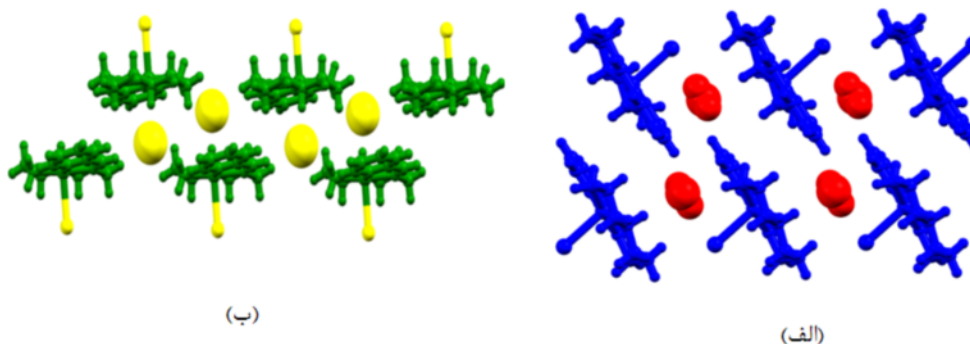
$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{\beta - \alpha}{60} (\beta \geq \alpha) \quad (1)$$

که پارامتر ساختاری زاویه‌ای ( $\tau$ ) بیان‌کننده‌ی شاخص مثلثی

بودن است. برای این کمپلکس،  $\beta = 175.65^\circ$ ،  $\alpha = 162.85^\circ$  و پارامتر  $\tau$  برابر با ۰/۲۱ است که نشان دهنده‌ی هرم با قاعده مربعی انحراف یافته پیرامون اتم مس است. اتم مس در صفحه-ی قاعده این هرم ( $N1, N2, N3, N4$ ) قرار ندارد و به سمت برم محوری کشیده شده است (با ریشه میانگین مربعی برابر با ۰/۱۸). یاخته یک‌ه از این ترکیب از دو ملکول کمپلکس ( $Z = 2$ ) و دو ملکول آب تشکیل شده است. افزون بر این، یاخته بی‌تقارنی این ترکیب دارای یک ملکول کمپلکس ( $Z' = 1$ ) و یک ملکول آب است. رشد ساختار بلوری با حضور یک ملکول آب در معماری بلور ممکن شده است. در واقع ملکول آب حفرات بین ملکولها را به شکلی پر کرده است که امکان رشد بلور را فراهم آورده است. برم ۲ به خاطر فاصله‌ای که از مرکز Cu دارد، در عمل در قلب ساختار بلوری برهم‌کنش‌هایی ایجاد کرده است که رشد بلور را کنترل می‌کند. شکل ۵ حضور ملکول آب و یون برماید ۲ در ساختار بلوری را نشان می‌دهد.



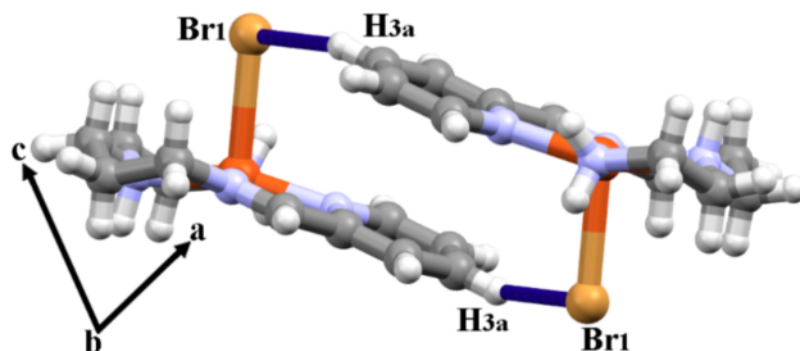
شکل ۴ نمودار ORTEP-III ساختار مولکولی  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .



شکل ۵ (الف) ملکول آب و (ب) و یون برماید ۲ در ساختار بلوری.

در شبکه‌ی بلوری  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ ،  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ ،  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  و  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  و  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  وجود دارند. در این پیوندها، اتم‌های کربن و نیتروژن به‌عنوان دهنده‌ی پیوند هیدروژنی، اتم‌های هالید به‌عنوان پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی و اتم اکسیژن به‌عنوان دهنده و پذیرنده عمل می‌کنند. پیوند هیدروژنی  $\text{C}_3-\text{H}_{3a}\cdots\text{Br}_1$  فراذره‌ای سینتون موجب رشد مولکول در صفحه‌ی ac ساختار بلوری شده است (شکل ۶). مشخصه‌های پیوندهای هیدروژنی در این کمپلکس در جدول ۶ ارائه شده‌اند. در ساختار بلوری این کمپلکس، سه حلقه‌ی شلات وجود دارد که دو حلقه پنج‌عضوی و یک حلقه‌ی شش‌عضوی هستند. حلقه‌ی دربردارنده اتم نیتروژن حلقه پیریدین مسطح است (بیشینه خطای ریشه میانگین مربعی برابر با  $0.05 \text{ \AA}$  و مربوط

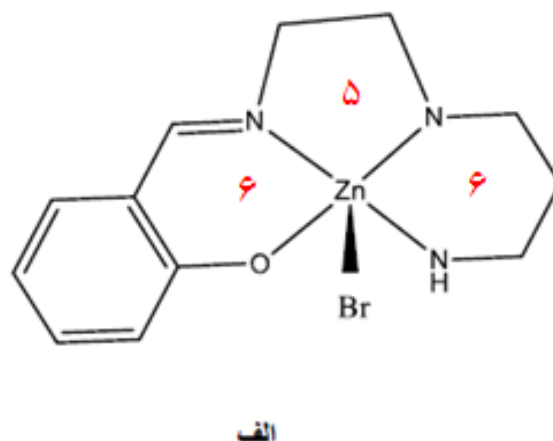
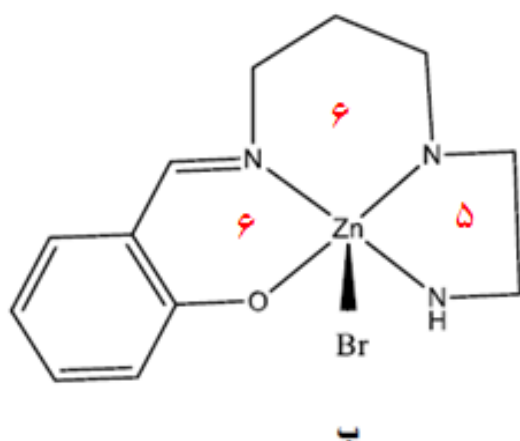
به اتم N1 است)، اما دو حلقه‌ی شلات دیگر مسطح نیستند. از طرف دیگر، بررسی‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس‌های برآمده از لیگاندهای چنددندانه که حلقه‌های پنج‌عضوی و شش‌عضوی کنار هم ایجاد می‌کنند دارای پایداری بیشتری نسبت به کمپلکس‌های با دو حلقه کنار هم پنج‌عضوی (۵،۵) و یا دو حلقه کنار هم شش‌عضوی (۶،۶) هستند. پایداری ایزومر-ها را می‌توان بر این اساس حدس زد. برای مثال در شکل ۷، ایزومر با حلقه‌های (۶،۵،۶) عضوی (دارای دو سیستم (۶،۵)) بسیار پایدارتر از ایزومر با حلقه‌های (۵،۶،۶) عضوی و دارای یک سیستم (۶،۵) است. بر این اساس می‌توان پیش‌بینی کرد که کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  سنتز شده در این کار نیز که دارای حلقه‌های (۵،۵،۶) عضوی و در واقع دو سیستم (۶،۵) است [۲۰]، پایداری بالایی داشته باشد.



شکل ۶ پیوند هیدروژنی  $\text{C}_3-\text{H}_{3a}\cdots\text{Br}_1$  در ساختار بلوری.

جدول ۶ مشخصه‌های پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{NANP})\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	عملگر تقارنی
$\text{C}_3-\text{H}_{3a}\cdots\text{Br}_1$	۲٫۹۹	۳٫۷۶	۱۴۱	-x,2-y,1-z
$\text{N}_3-\text{H}_3\cdots\text{Br}_2$	۲٫۸۵	۳٫۵۱	۱۲۶	x,y,z
$\text{N}_4-\text{H}_{4A}\cdots\text{Br}_2$	۲٫۶۰	۳٫۴۱	۱۵۳	1-x,1-y,1-z
$\text{C}_6-\text{H}_6\cdots\text{Br}_2$	۲٫۸۴	۳٫۷۰	۱۵۵	1-x,2-y,1-z
$\text{O}_1-\text{H}_{1B}\cdots\text{Br}_2$	۲٫۵۲	۳٫۲۸	۱۵۸	1+x,y,z
$\text{N}_4-\text{H}_{4B}\cdots\text{O}_1$	۲٫۲۷	۳٫۱۴	۱۶۴	x,y,z
$\text{N}_3-\text{H}_3\cdots\text{O}_1$	۲٫۵۳	۳٫۴۴	۱۵۵	1+x,y,z
$\text{C}_2-\text{H}_2\cdots\text{O}_1$	۲٫۵۶	۳٫۳۳	۱۴۰	-x,1-y,1-z
$\text{O}_1-\text{H}_{1A}\cdots\text{Br}_1$	۲٫۴۹	۳٫۲۷	۱۷۳	x,y,z



شکل ۷ مقایسه دو ایزومر دارای حلقه‌های (۶،۵،۶) عضوی و حلقه‌های (۵،۶،۶) عضوی.

#### برداشت

لیگاند جدید چهاردندانه‌ی  $N^1-(3-((\text{pyridin-2-yl})\text{methyl}))$  آمینو (پروپیل) اتان -۱و۲- دی آمین با بازده ۶۵ درصد و نیز کمپلکس این لیگاند با مس (II) برمید سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، پراش پرتوی ایکس و تجزیه عنصری شناسایی شد. نتایج نشان داد که این کمپلکس در سیستم بلوری سه‌میل با گروه فضایی  $P\bar{1}$  متبلور شده و دارای ساختار هرمی با قاعده مربعی انحراف یافته است. یاخته یک‌ه این ترکیب از دو ملکول کمپلکس ( $Z = 2$ ) و دو ملکول آب به وجود آمده است. رشد ساختار بلوری با حضور یک ملکول آب در معماری بلور ممکن شده است. در شبکه‌ی بلوری کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $N-H \cdots Br$ ،  $C-H \cdots Br$ ،  $N-H \cdots O$ ،  $C-H \cdots O$ ،  $O-H \cdots Br$  و  $N-H \cdots O$  تشکیل شده‌اند. پیوند هیدروژنی  $C_3-H_{3a} \cdots Br_1$  موجب رشد مولکول در صفحه‌ی ac ساختار بلوری شده است.

#### پیوست: داده‌های تکمیلی

اطلاعات کامل بلورشناسی ترکیب در پایگاه ساختاری کمبریج (CSD) با شماره‌ی ۱۵۴۵۴۳۹ به ثبت رسیده و از آدرس

www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل

دریافت است.

#### قدردانی

نویسندگان از حمایت دانشگاه پیام‌نور در انجام این پروژه صمیمانه قدردانی می‌کنند.

#### مراجع

- [1] Karadag A., Bulut A., Buyukgungor O., "trans-Bis[N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine- $\kappa^2N,N'$ ]-bis(isothio cyanato- $\kappa N$ )nickel(II)", Acta Crystallographica Section C 60 (2004) 402–404.
- [2] Wade P.W., Hancock R.D., "Metal Ion Size Selectivity in Ligands with Groups Containing the Neutral Oxygen Donor Atom. A Crystallographic and Thermodynamic Study", Inorganica Chimica Acta 130 (1987) 251–257.
- [3] Azadbakht R., Rudbari H.A., Bruno G., "Bis[2-(2-aminoethylamino)ethanol] copper(II) Dinitrate", Acta Crystallographica Section E 67 (2011) m 1230.
- [4] Odoko M., Kusano A., Oya N., Okabe N., "A lithium complex of pyridine-2,6-dicarboxylic acid", Acta Crystallographica Section C ۵۸ (2002) m215-m216.



- dimethylthiosemicarbazone*", Polyhedron 20 (2001) 1045–1052.
- [12] Joseph M., Suni V., Kurup M.R.P., Nethaji M., Kishore A., Bhat S.G., "Structural, spectral and antimicrobial studies of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine N (4)-cyclohexyl thiosemicarbazone", Polyhedron 23 (2004) 3069–3080.
- [13] Seena E.B., Kurup M.R.P., "Spectral and structural studies of mono-and binuclear copper (II) complexes of salicylaldehyde N (4)-substituted thiosemicarbazones", Polyhedron (2007) 829–836.
- [14] Fostiak L.M., Garcia I., Swearingen J.K., Bermejo E., Castineiras A., West D.X., "Structural and spectral characterization of transition metal complexes of 2-pyridineformamide N(4)-dimethylthiosemicarbazone", Polyhedron 22 (2003) 83-92.
- [15] Hakimi M., Mardani Z., Moeini K., Mohr F., "Coordination behavior of dimethyl pyridine-2, 6-dicarboxylate towards mercury (II), cadmium (II) and chromium (III) in the solid-and gaseous state supported by CSD studies", Polyhedron 102 (2015) 569-577.
- [16] CrystalClear-SM Expert 2.0. Tokyo, Japan: Rigaku Corporation, (2014).
- [17] Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. A. K., Puschmann H., "OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program" Journal of Applied Crystallography 42 (2009) 339–341.
- [18] Farrugia L. J., "ORTEP-3 for windows - a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI)" Journal of Applied Crystallography 30 (1997) 565–578.
- [19] Addison A. W., Rao T., Reedjik J., Rijn J. V., Verschoor G., "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the
- [5] Galanski M., Zimmermann W., Berger M., Baumgartner C., Giester G., Keppler B.K., "Carboxylation of 2-Hydroxyethyl-Substituted Tetrachloro(ethane-1,2-diamine)platinum(IV) Complexes — A New Synthetic Approach to Anticancer Platinum Compounds", European Journal of Inorganic Chemistry (2001) 417–421.
- [6] Song Y. F., Abbas H., Ritchie C., McMillian N., Long D. L., Gadegaard N., Cronin L., "From Polyoxometalate Building Blocks to Polymers and Materials: The Silver Connection", Journal of Materials Chemistry 17 (2007) 1903–1908.
- [7] Zhang Y. C., "Synthesis, Crystal Structure, and Fluorescent Property of a Zn(II) Complex with N-Nicotinoylglycine Ligand", Crystals, 7 (2017) 151-158.
- [8] Garcia-Tojal J., Garcia-Orad A., Serra J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T., "Biological activity of complexes derived from pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone Structure of  $[Co(C_7H_7N_4S)_2][NCS]$ ", Journal of Inorganic Biochemistry 84 (2001) 271-287.
- [9] Hakimi M., Moeini K., Mardani Z., Takjoo R., "Synthesis and Spectral Study of a Copper(I) Complex,  $[Cu(L)(PPh_3)_2]$ , with NS-Donor Ligand", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 189 (2014) 596-605.
- [10] West D.X., Swearingen J.K., Romack T.J., Billeh I.S., Jasinski J.P., Li Y., Staples R.J., "Crystal structures of copper(II) complexes of 2-formylpyridine substituted thiosemicarbazones; the first example of a coordinated thiosemicarbazone with a thiol function", Journal of Molecular Structure 570 (2001) 129-136.
- [11] Ali M.A., Mirza A.H., Hossain A.M.S., Nazimuddin M., "Synthesis, characterization, antifungal properties and X-ray crystal structures of five- and six-coordinate copper(II) complexes of the 6-methyl-2-formylpyridine(4)N-

[20] Haber V., Fábry J., Petricek V., "A New Schiff Base Complex: {N-[3-(2-Amino ethyl amino) propyl /salic ylideneaminato-O,N,N',N'']bromozinc(II)", Acta Crystallographica Section C 51 (1995) 884-887.

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) 1349–1358.