



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

میلاد 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 $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L, Cl, H_2O$ تهیه شد. ساختار آن به وسیله-ی تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فروسرخ‌شناسایی 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 به دلیل 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، به دلیل 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، نمابر: 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 $0.71073 \text{ \AA}$ حاصل از لامپ $\text{Mo-K}\alpha$ 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، 58.68% ؛ هیدروژن، 4.17% ؛ نیتروژن، 28.12% ؛ گوگرد، 4.02% . مقدار تجربی: کربن، 58.93% ؛ هیدروژن، 4.04% ؛ نیتروژن، 12.67% ؛ گوگرد، 3.44% . طیف فروسرخ (cm^{-1} , KBr): 3445m ، 3374w ، 3264m ، 1650s ، 1592m ، 1514s ، 1440m ، 1214m ، 1143s ، 1043w ، 765m .

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 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°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-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 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-فنانترولین یکی از عامل‌های کی‌لیت‌ساز موثر برای تعدادی از یون‌های فلزی است. این ترکیب به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز به منظور پیش تغلیظ 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 (شمای ۱).

روش‌های تجربی

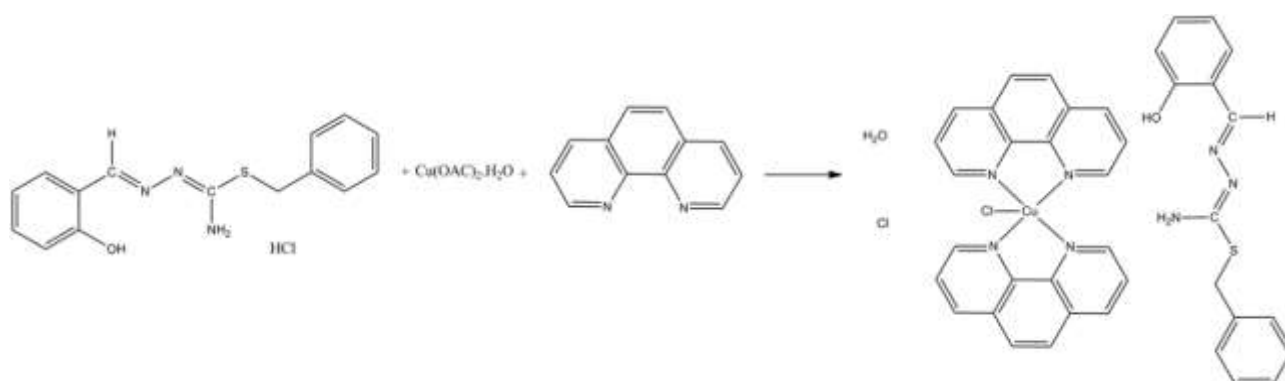
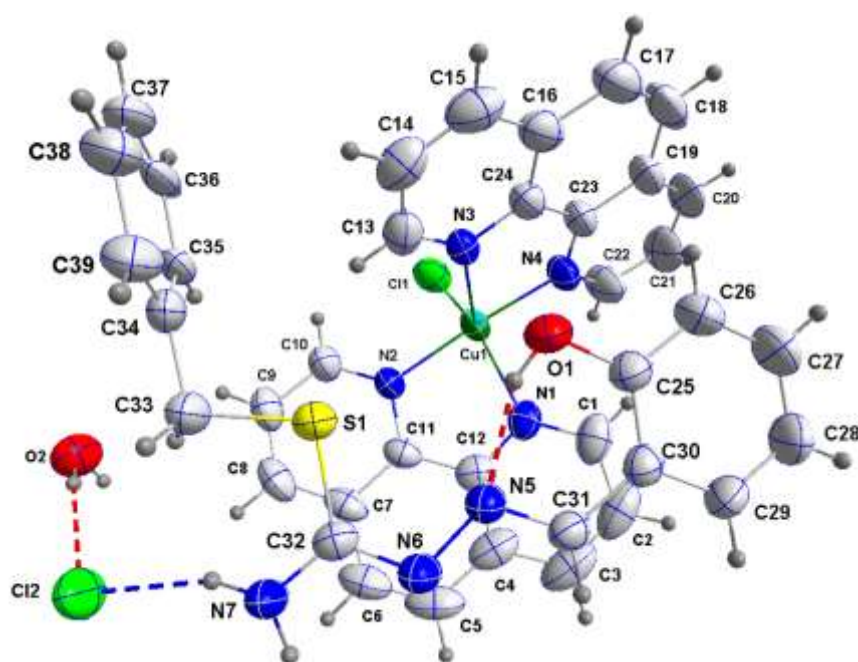
مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش با خلوص بالا خریداری و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند.

سنتز ترکیب S-بنزیل ایزوتیوسمی کربازون. هیدروژن کلرید

به ۵ میلی‌لیتر مخلوط تعلیقی تیوسمی کربازید ($1/1000$ گرم، ۱۱ میلی مول) در اتانول، $1/400$ گرم، (۱۱ میلی مول) 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 ($1/300$ 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 پنبه‌ای سفید رنگ حاصل صاف شده و با اتانول سرد شسته شد. فراورده 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 (0.15 mmol ، 50 mg) و نمک مس(II) استات تک‌آبه (0.15 mmol ، 30 mg) به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و ترکیب فنانترولین (0.33 mmol ، 60 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 23.1% (برپایه سالیسیل آلدهید S-بنزیل ایزوتیوسمی-

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 می شود. 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 می شود. ارتعاش های بسیار ضعیف در گستره 2600 cm^{-1} تا 2900 cm^{-1} به پیوند C-H حلقه ی آروماتیک نسبت داده می شود، هم چنین نوار جذبی مربوط به $\nu(\text{C}=\text{C})$ در 1440 cm^{-1} دیده می شود. بسامد جذبی مشاهده شده در 1143 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. ارتعاش کششی پیوند آزومتینی ($\text{C}=\text{N}$) باعث ظهور یک نوار با شدت متوسط در 1592 cm^{-1} می شود.

بسامد ارتعاش های کششی متقارن و نامقارن گروه NH_2 در 3264 cm^{-1} و 3374 cm^{-1} دیده می شود. 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 صفحه ی 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 ارتعاش های $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ 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 است. انرژی مدهای حلقه ۱۰-فنانترولین $\nu(\text{CC})$ 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 باخته 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 می‌شود. ترکیب این ترکیب ۰/۵۲ است، از این رو کمپلکس آرایش حدواسط بین هرم با قاعده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی اطراف یون فلز مرکزی دارد [۳۷]. لیگاند به عنوان یک عامل دهنده‌ی نیتروژن دو دندانه‌ی خنثی رفتار می‌کند. فضای هم آرایبی شامل چهار اتم نیتروژن خنثی دو مولکول ۱۰و۱-فنانترولین 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 cm^{-1} ۱۵۸۸ 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	$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CuN}_7\text{O}_2\text{S}$
F_w	۷۹۸٫۲۲
$a (\text{\AA})$	۱۰٫۸۷۸(۲)
$b (\text{\AA})$	۱۱٫۴۵۷(۲)
$c (\text{\AA})$	۱۶٫۲۶۷(۳)
$\alpha (\text{deg})$	۹۸٫۲۸۶(۳)
$\beta (\text{deg})$	۱۰۳٫۰۲۵(۳)
$\gamma (\text{deg})$	۱۰۹٫۱۸۹(۳)
space group	$P\bar{1}$
$D_{\text{calc}} (\text{g/cm}^3)$	۱٫۴۶۳
Z	۴
crystal system	سه میلی
volume ($\text{\AA}^3$)	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 ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	۰٫۵۰۰ و -۰٫۳۱۰

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

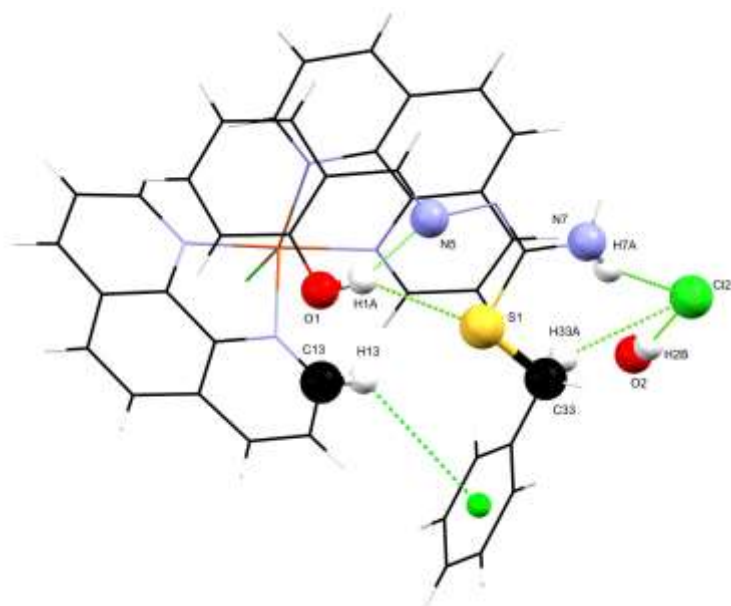
طول پیوند Å		زاویه پیوند (°)	
Cu1-N1	۲٫۰۸۷(۲)	N1-Cu1-N4	۹۳٫۸۴(۹)
Cu1-N2	۱٫۹۹۳۳(۱۹)	N4-Cu1-N3	۷۹٫۹۷(۸)
Cu1-N3	۲٫۱۶۷(۲)	N3-Cu1-N2	۹۷٫۸۳(۸)
Cu1-N4	۱٫۹۹۱(۳)	N2-Cu1-N1	۸۱٫۰۱(۸)
Cu1-Cl1	۲٫۲۸۳۰(۹)	N1-Cu1-Cl1	۱۴۱٫۵۹(۶)
		N4-Cu1-Cl1	۹۲٫۸۱(۷)
		N3-Cu1-Cl1	۱۰۶٫۵۱(۶)
		N2-Cu1-Cl1	۹۳٫۹۵(۶)

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 برهم کنش درون مولکولی $O1-H1A \cdots S1$ ، $O1-H1A \cdots N5$ ، $N7-H7A \cdots Cl2$ ، $C33-H33A \cdots Cl2$ ، $H7A \cdots Cl2$ و $O2-H2B \cdots Cl2$ به ترتیب با طول پیوندهای 1.811 Å ، 2.938 Å ، 2.394 Å ، 2.349 Å ، 3.429 Å وجود دارد (شکل ۲). در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی $C15-H15 \cdots O1^i$ و $N7-H7B \cdots N6^{ii}$ (symmetry code $i: 1-x, 1-y, -z$; $ii: 1-x, 1-y, 1-z$) به ترتیب با طول پیوندهای 2.391 Å و 2.113 Å سبب گسترش یک بعدی این بلور در جهت محور c می‌شوند (شکل ۳). برهم کنش $C20-H20 \cdots \pi$: $C34-C39$ (symmetry code $iii: x, y, 1+z$) با طول پیوند 2.865 Å سبب رشد دوبعدی این بلور در جهت محور a می‌شود (شکل ۴). همچنین در این کمپلکس، پیوند هیدروژنی $C2-H2 \cdots Cl2^{iv}$ (symmetry code $iv: 1+x, 1+y, z$) با طول پیوند 2.918 Å سبب گسترش بعد سوم این بلور در جهت محور b می‌شود (شکل ۵).

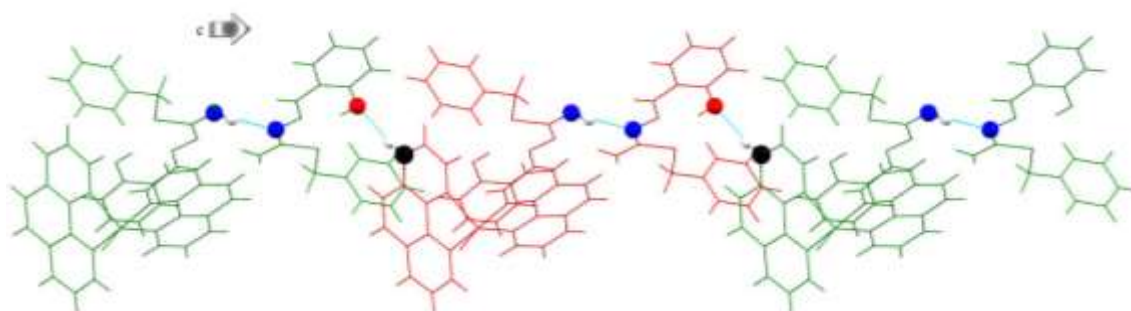
پیوندهای دهنده‌ی مس $Cu1-N1$ ، $Cu1-N2$ ، $Cu1-N3$ و $Cu1-N4$ به ترتیب با طول پیوندهای $2.087(2)$ ، $1.9933(19)$ ، $2.167(2)$ ، $1.991(3)$ و $2.2830(9) \text{ Å}$ هستند، که توسط مقادیر مشاهده شده برای این دسته از کمپلکس‌های مس (II) تایید می‌شود [۳۷، ۳۸]. هشت زاویه‌ی پیوندی $N1-N2-Cu1-N1$ ، $N3-Cu1-N2$ ، $N4-Cu1-N3$ ، $Cu1-N4-N2-Cu1-N1$ ، $N3-Cu1-Cl1$ ، $N4-Cu1-Cl1$ ، $N1-Cu1-Cl1$ و $Cl1$ پیرامون اتم فلز مرکزی به ترتیب دارای مقادیر $93.84(9)^\circ$ ، $79.97(8)^\circ$ ، $97.83(8)^\circ$ ، $81.01(8)^\circ$ ، $141.59(6)^\circ$ ، $92.81(7)^\circ$ ، $106.51(6)^\circ$ و $93.95(6)^\circ$ 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 جزئیات پیوند هیدروژنی (طول پیوند بر حسب Å).

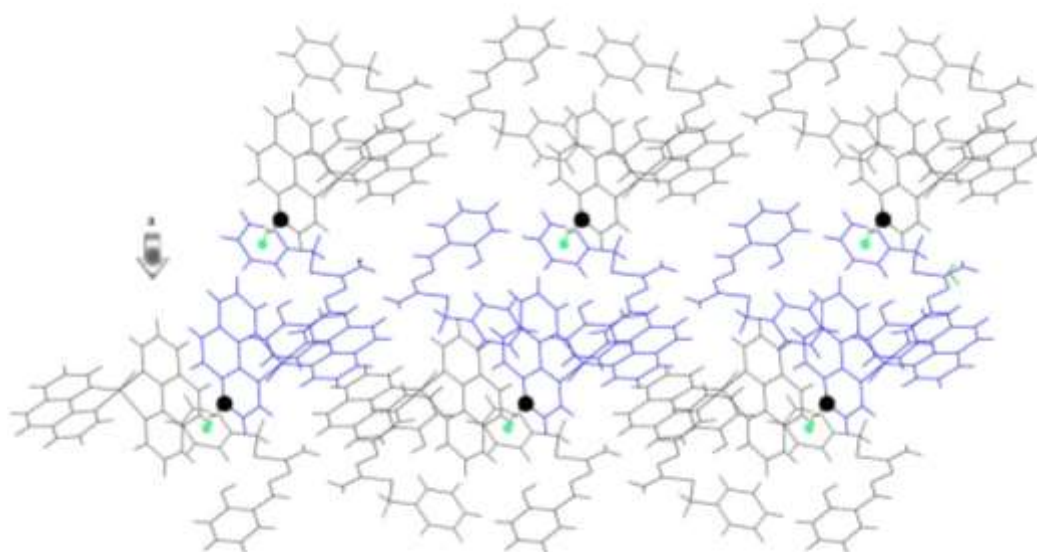
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-A)	<(DHA)
O1-H1A...S1	۰٫۸۷	۲٫۹۴	۳٫۶۱۷(۲)	۱۳۶٫۳
O1-H1A...N5	۰٫۸۷	۱٫۸۱	۲٫۶۱۲(۳)	۱۵۲٫۰
N7-H7A...Cl2	۰٫۹۱	۲٫۳۹	۳٫۲۵۴(۲)	۱۵۷٫۴
N7-H7B...N6	۰٫۹۱	۲٫۱۱	۳٫۰۱۲(۳)	۱۶۹٫۶
O2-H2B...Cl2	۰٫۸۷	۲٫۳۵	۳٫۲۰۳(۲)	۱۶۷٫۱
O2-H2A...Cl2	۰٫۸۷	۲٫۴۶	۳٫۳۳۲(۳)	۱۷۶٫۷



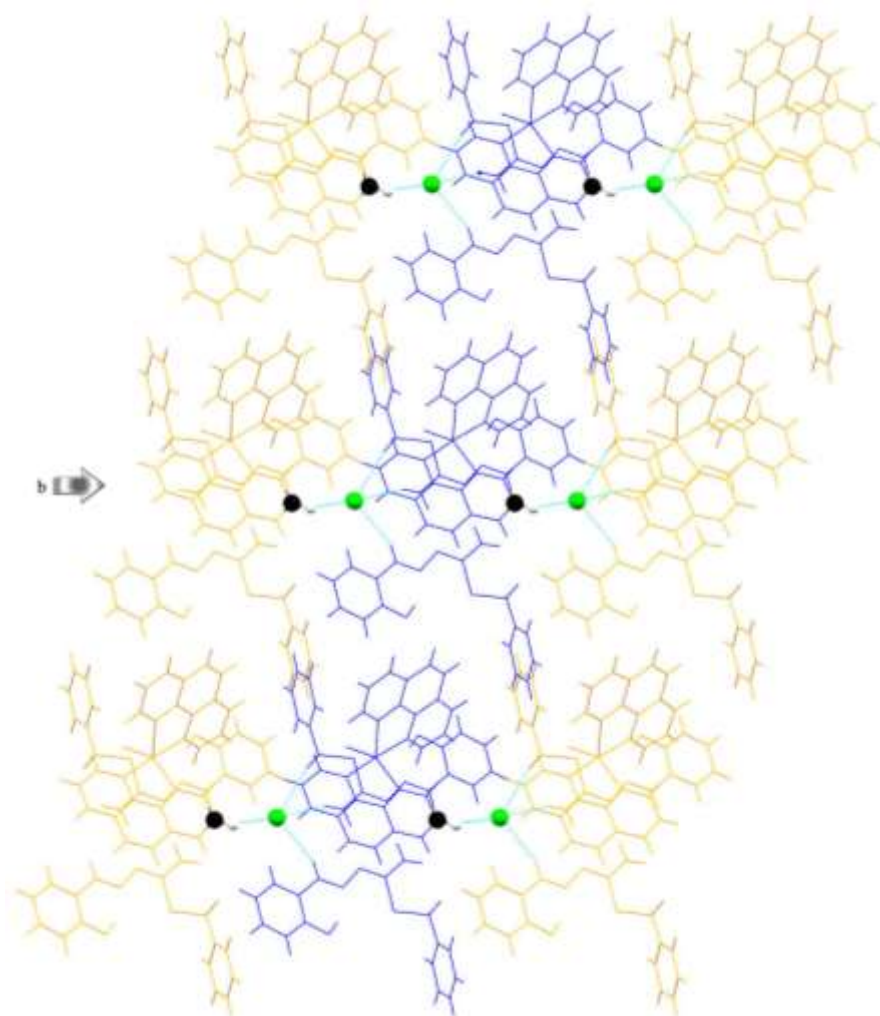
شکل ۲ برهم کنش‌های درون مولکولی در ترکیب $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$.



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 $\text{C15-H15}\cdots\text{O1}^{\text{i}}$ و $\text{N7-H7B}\cdots\text{N6}^{\text{ii}}$ (symmetry code $i: 1-x, 1-y, -z$; $ii: 1-x, 1-y, 1-z$).



شکل ۴ رشد دو بعدی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{L}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ در راستای a از طریق برهم کنش $\text{C20-H20}\cdots\pi$ (C_2^{iii} : C34-C39) (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 $\text{C2-H2}\cdots\text{Cl2}^{\text{iv}}$ (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 فروسرخ‌شناسایی 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 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 قائده‌ی مربع و دوهرمی

مثلی را برای مس نشان می‌دهند. هم‌چنین شش برهم‌کنش درون مولکولی $\text{O1-H1A}\cdots\text{S1}$ ، $\text{O1-H1A}\cdots\text{N5}$ ، N7-C13 و $\text{O2-H2B}\cdots\text{Cl2}$ ، $\text{C33-H33A}\cdots\text{Cl2}$ ، $\text{H7A}\cdots\text{Cl2}$ و $\text{H13}\cdots\pi$ در واحد بی‌تقارن این ترکیب وجود دارد. 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: $1-x, 1-y, -z$) موجب رشد یک‌بعدی این ترکیب می‌شوند. هم‌چنین برهم‌کنش $\text{C20-H20}\cdots\pi$ (C^{iii} : C34-C39) (symmetry code iii: $x, y, 1+z$) باعث گسترش دوبعدی این بلور می‌شود. در آخر پیوند هیدروژنی $\text{C2-H2}\cdots\text{Cl2}^{\text{iv}}$ (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., Chinae 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'-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., Rapta 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.
- [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-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.
- [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-arylaazo-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 Zn(II) and Pd(II) 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., 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.
- [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-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. (1984) 1349-1356.