



تهیه، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس مس دو ظرفیتی با لیگاند جدید ۳،۳'،۳''،۳'''- پروپان-۲،۱-دی ایل بیس (آزانیتریل) اسید تتراپروپانوئیک

زینب نورمحمدزاده، محمد حکیمی*، حسن حسینی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱/۱۶)

چکیده: در این پژوهش، ترکیب جدید تتراپروپانوئیک (آزانیتریل) (TPAT) از واکنش پروپان-۲،۱-دی آمین و متیل آکریلات در حلال متانول تهیه گردید. ترکیب TPAT در محیط بازی، همزمان با تشکیل کمپلکس به لیگاند ۳،۳'،۳''،۳'''- پروپان-۲،۱-دی ایل بیس (آزانیتریل) اسید تتراپروپانوئیک (H_4PAT) تبدیل شد. کمپلکس ۳،۳'،۳''،۳'''- پروپان-۲،۱-دی ایل بیس (آزانیتریل) تتراپروپانوئیک مس (II) [$Cu(H_2PAT)$] با روش های طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، تشدید مغناطیسی هسته ای پروتون (HNMR) و تجزیه عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد (CHNS) شناسایی و با پراش پرتوی X (XRD) تعیین ساختار گردید. لیگاند H_4PAT از طریق دو اتم نیتروژن، دو اتم اکسیژن از یون پروپیونات و یک گروه کربونیل از اسید پروپانوئیک به اتم مس هممتافته شده است و آرایش هندسی هرم مربعی واپیچیده دارد. این کمپلکس در سیستم بلوری راستگوشی با گروه فضایی $Pna2_1$ با $a=14.1429(8) \text{ \AA}$ ، $b=14.1429(8) \text{ \AA}$ و $c=9.9781(3) \text{ \AA}$ با چهار مولکول در یاخته یک ($Z=4$) متبلور شده است. کاربرد کاتالیزوری این کمپلکس بررسی شد. از ۲ میلی مول کمپلکس [$Cu(H_2PAT)$] برای جفت شدن فنیل برمید، در شرایط تقطیر، بدون حلال در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه استفاده شد و بی فنیل با بازده ۸۰ درصد تشکیل گردید.

واژه های کلیدی: مشتق های پروپان-۲،۱-دی آمین؛ کمپلکس لیگاند چند دندانه؛ کمپلکس مس (II)؛ ساختار بلوری؛ شیمی کوئوردیناسیون.

مقدمه

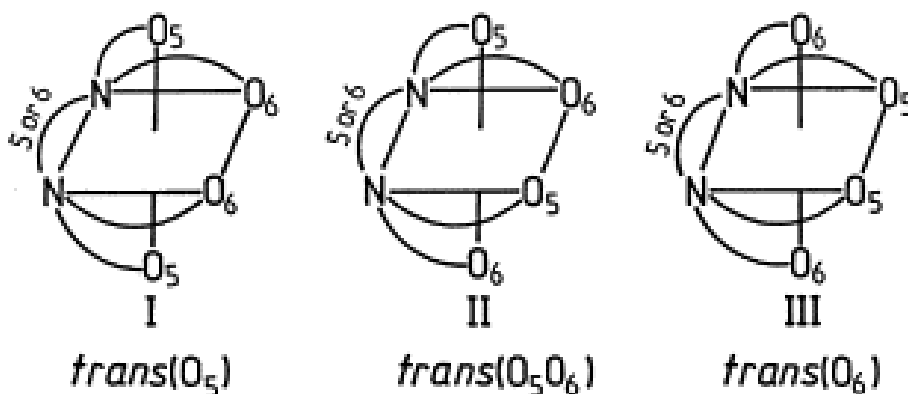
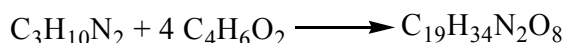
(en)، پروپان-۲،۱-دی آمین و پروپان-۳،۱-دی آمین (pn) می-توانند به عنوان کی لیت یا لیگاندهای پل ساز، هممتافته شوند و نیز به علت داشتن گروه های NH_2 قادرند تا در پیوندهای هیدروژنی شرکت کرده و موجب ساختارهای پیش بینی نشده و مؤثر شوند [۸]. کمپلکس هایی که در اثر واکنش دی آمین ها با فلزهای واسط تشکیل می شوند، کاربردهای گسترده ای دارند [۹]. بسیاری از این کمپلکس ها تهیه شده و ویژگی های مختلف آن ها شامل سرطان زایی، فعالیت های نوری و زیستی بررسی شده است [۱۰].

دو لیگاند متقارن شبیه اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA)، اتیلن دی آمین- N' ، N' -دی استات- N' ، N' -دی-۳- پروپیونات و ۳،۱-پروپان دی آمین- N' ، N' -دی استات- N' ، N' -

آمین ها و مشتق های آن ها (تک دندانه، دودندانه و غیره) که کمپلکس های پایداری با فلزهای واسط می سازند، شناخته شده اند [۱]. دی آمین ها به عنوان لیگاند در سنتز نامتقارن کاربردهای فراوانی دارند [۲]. همچنین چند ماهیت فعال زیستی از دی آمین ها شناخته شده است. مشتق های دی آمین کاربرد پزشکی- دارویی دارند. همچنین آن ها در تعیین جیوه در آب های طبیعی [۳]، تولید رزین های گرماترم رنگی و اپوکسی رزین های متقاطع [۴]، تعیین سلنیم با روش های ابزاری، جلوگیری از خوردگی [۵]، رنگ موی پودری [۶]، همبستارهای تبادل کاتیونی و برخی از داروهای ضد آلرژی [۷] کاربرد دارند. دی آمین ها چون اتیلن دی آمین

(FT-IR) با تهیه قرص KBr در دستگاه Thermo Nicolet مدل 370-AVATAR ساخت آمریکا در گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک (۴) ثبت گردید. طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته ای پروتون ($^1\text{H NMR}$) با دستگاه Bruker DPX-300 در حلال کلروفرم در دمای 25°C به دست آمد و جابه‌جایی شیمیایی بر حسب ppm تعیین شد. عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد با دستگاه تجزیه عنصری Thermo Finnigan FLASH 1112 EA Elemental Analyzer ساخت آمریکا اندازه‌گیری گردیدند. ساختار بلوری کمپلکس $3,3',3'',3'''$ -پروپان-۲،۱-دی‌ایل‌بیس (آزانیتریل) تتراپروپیونات مس (II) با پراش سنج پرتوی ایکس Bruker SMART مجهز به آشکارساز افزاره بار جفت شده (CCD) با تابش CuK α تکفام در 95°K تعیین شد. روش تهیه

ترکیب تتراپروپان-۲،۱-دی‌ایل‌بیس (آزانیتریل) تتراپروپیونات
برای تهیه TPAT، به مقدار اضافی ۲/۲۱ گرم (۲۵ میلی مول) از متیل‌آکریلات در ۲۰ میلی لیتر متانول حل گردید و در حمام یخ قرار داده شد. سپس محلول متانولی ۰/۳۷ گرم (۵ میلی مول) پروپان-۲،۱-دی‌آمین به صورت قطره قطره در مدت یک ساعت به آن اضافه گردید. محیط واکنش به مدت ۳ روز در دمای 45°C قرار گرفت. پس از این مدت، متیل‌آکریلات اضافی و متانول توسط دستگاه چرخشی خارج گردید و مایع روغنی زرد رنگ به دست آمد.



شکل ۱ ایزومرهای هندسی ممکن کمپلکس‌های شش‌دندانه $[\text{M}(\text{eddp})]^{2-}$ و $[\text{M}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$.

دی-۳-پروپیونات (eddp و 1,3-pddadp) که در اندازه دی‌آمین متفاوت هستند، ممکن است سه ایزومر هندسی برای کوئوردیناسیون شش‌دندانه تشکیل دهند: (I) $\text{trans}(\text{O}_5)$ ، (II) $\text{trans}(\text{O}_5\text{O}_6)$ و (III) $\text{trans}(\text{O}_6)$ که O_6 و O_5 به حلقه‌های کربوکسیلات پنج و شش عضوی اشاره دارند (شکل ۱).

کمپلکس‌های هشت‌وجهی $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$ و $[\text{Cu}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$ به علت داشتن آرایش الکترونی d^9 مس(II)، واپیچش شدید یان-تالر دارند و در همه آن‌ها، واپیچش از نوع کشیدگی است، یعنی طول دو پیوند فلز-لیگاند از چهار پیوند دیگر بیشتر است [۱۱]. الگوی کوئوردیناسیون مس با لیگاند H_4PAT و لیگاندهای مشابه می‌تواند برای تصفیه مس از فاضلاب اسیدی، همچنین برای جلوگیری از تخریب فوتوکاتالیزوری اکسید تیتانیوم استفاده شود [۱۲ و ۱۳].

در این پژوهش، ترکیب جدید تتراپروپان-۲،۱-دی‌ایل‌بیس (آزانیتریل) تتراپروپیونات (TPAT) تهیه شد که از واکنش آن با نمک مس دوزوفیتی، نخست لیگاند $3,3',3'',3'''$ -پروپان-۲،۱-دی‌ایل‌بیس (آزانیتریل) اسید تتراپروپانویک (H_4PAT) و سپس کمپلکس جدید $3,3',3'',3'''$ -پروپان-۲،۱-دی‌ایل‌بیس (آزانیتریل) تتراپروپیونات مس(II)، $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PAT})]$ به دست آمد.

بخش تجربی

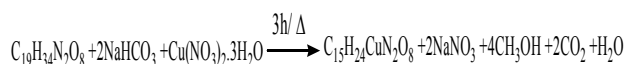
تجهیزات دستگاهی

نقاط ذوب یا تجزیه با دستگاه Bamstead Electrothermal مدل ۹۲۰۰ اندازه‌گیری شدند. طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ

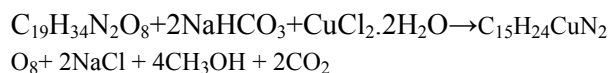
روش تهیه

کمپلکس ۳،۳'،۳''،۳'''-پروپان-۲،۱-دی‌ایل بیس (آزانیتریل) (II) تتراپروپیونات مس

محلول حاوی ۰/۲۴ گرم (۱ میلی مول) مس (II) نیترات سه آبه در ۲۰ میلی لیتر آب، به ۰/۴۲ گرم (۱ میلی مول) ترکیب TPAT و ۰/۱۷ گرم (۲ میلی مول) بی‌کربنات سدیم در ۲۰ میلی لیتر آب، همراه با هم زدن در دمای °C ۶۵، اضافه گردید. هم زدن و گرمادهی در همان دما به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. pH مخلوط را با افزایش تدریجی بی‌کربنات سدیم به ۷ رسانده و محلول آبی رنگ بیش از ۲ ساعت در همان دما گرمادهی شد (حجم محلول با افزایش متناوب آب داغ ثابت ماند). سپس محلول تا حجم ۱۰ میلی لیتر، تبخیر شد. بلورهای آبی رنگ مناسب برای بلورشناسی پس از یک هفته تشکیل و جمع‌آوری شد.



این کمپلکس از مس (II) کلرید دو آبه نیز مانند روش بیان شده تهیه گردید:



بحث و بررسی

ترکیب TPAT از واکنش مقدار اضافی متیل‌آکریلات با پروپان-۲،۱-دی‌آمین در حلال متانول تهیه شد. این ترکیب همزمان با تشکیل کمپلکس به لیگاند H₄PAT تبدیل شد و سپس کمپلکس دی‌پروتونه [Cu(H₂PAT)] تشکیل گردید.

شناسایی ترکیب TPAT

در طیف FT-IR نمونه pn، نوارهای مربوط به مدهای ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن NH₂ به ترتیب پیرامون ۳۳۶۹ و ۳۲۸۴ cm⁻¹ وجود دارد که در ترکیب TPAT، قله‌های مربوط به گروه آمین حذف شده‌اند. نوار مربوط به مد ارتعاش کششی C≡C در طیف متیل‌آکریلات در ۱۶۲۰ cm⁻¹ وجود دارد که در فرآورده نهایی این قله حذف گردیده است [۱۴]. پیوند C=C با گروه کربونیل در متیل‌آکریلات به صورت مزدوج است، در صورتی که در طیف TPAT به علت نبود پیوند C=C، گروه کربونیل به اندازه ۱۱۸ cm⁻¹ به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا

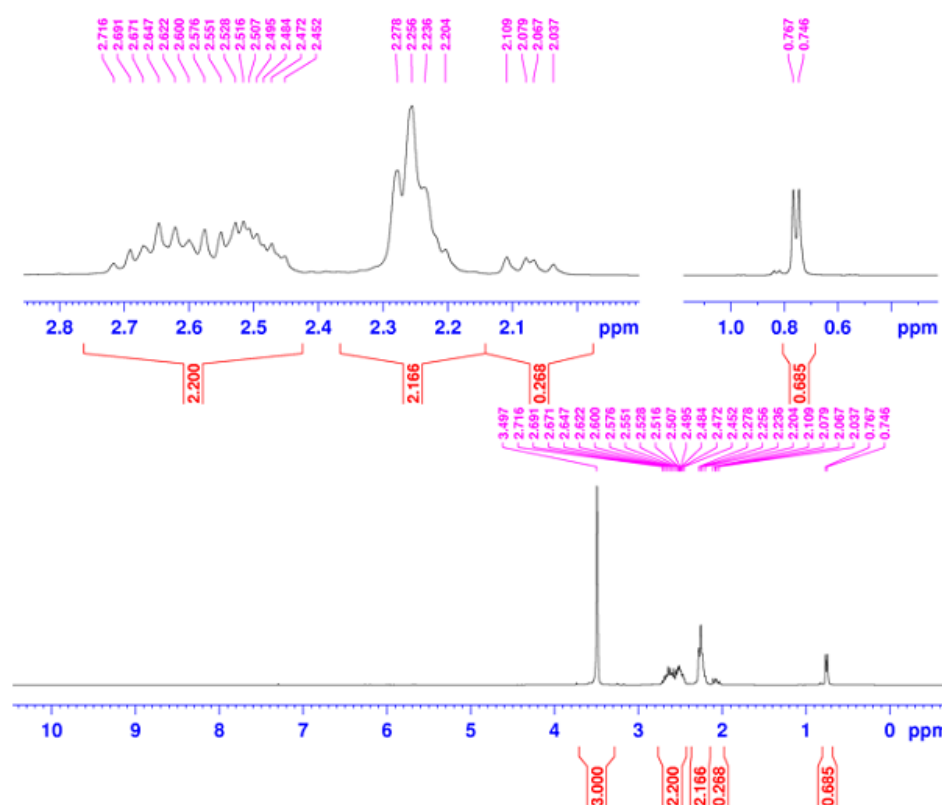
شده است.

در شکل ۲، طیف تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن TPAT در کلروفرم نشان داده شده است. در این طیف، دوازده هیدروژن متصل به عنصر الکترو منفی اکسیژن در ۳/۵ ppm به صورت یکتایی، ده هیدروژن در گستره ۲/۷-۲/۵ ppm مربوط به گروه متیلن و متن متصل به گروه نیتروژن به صورت چندتایی، هشت هیدروژن در ۲/۳-۲/۱ ppm مربوط به گروه متیلن متصل به گروه کربونیل به صورت سه‌تایی و سه هیدروژن در محدوده ۰/۷ مربوط به گروه متیل پروپان به صورت دوتایی وجود دارند که شبیه موارد گزارش شده در مراجع است [۱۵]. در متیل‌آکریلات، قله‌های مربوط به هیدروژن‌های sp² در گستره ۵/۵-۵/۸ ppm ظاهر شده‌اند که این قله در فرآورده نهایی وجود ندارد.

شناسایی کمپلکس [Cu(H₂PAT)]

کمپلکس [Cu(H₂PAT)] از واکنش TPAT، بی‌کربنات سدیم و نمک مس (II) نیترات سه آبه به نسبت ۱:۲:۱ در حلال آب همراه با هم زدن و گرمادهی برای مدت مناسب تهیه شد.

در طیف FT-IR این کمپلکس، نوار مربوطه به مد ارتعاش کششی پیوند OH اسید پروپانویک در گستره ۳۰۰۰ cm⁻¹ دیده می‌شود که این نوار در ترکیب TPAT وجود ندارد. قله مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O برای TPAT در ۱۷۳۸ cm⁻¹ است، در حالی که در کمپلکس، سه قله مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O اسید پروپانویک آزاد در ۱۶۹۱ cm⁻¹، ارتعاش کششی پیوند C=O اکسیژن هماتفته به فلز مس در ۱۶۷۴ cm⁻¹ و ارتعاش کششی پیوند C=O گروه کربونیل هماتفته به فلز مس در ۱۵۶۵ cm⁻¹ وجود دارد. نوارهای مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O در کمپلکس نسبت به ترکیب TPAT به ترتیب ۴۷، ۶۴ و ۱۷۳ cm⁻¹ به سمت بسامدهای کمتر جابجا شده‌اند که به احتمال بسیار به دلیل هماتفته شدن اتم‌های اکسیژن به اتم مرکزی مس است [۱۶]. همچنین نوار مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N در کمپلکس نسبت به ترکیب ۸۶ cm⁻¹ به سمت بسامدهای کمتر جابجایی دارد که به احتمال بسیار نشان دهنده هماتفته شدن اتم‌های نیتروژن به اتم مس است [۱۷].



شکل ۲ طیف رزونانس مغناطیسی هسته ترکیب تترامتیل-۳،۳'،۳''-(پروپان-۲،۱-دی ایل بیس (آزانیتریل)) تتراپروپیونات در کلروفرم.

بلورشناسی [Cu(H₂PAT)]

ساختار بلوری ترکیب‌های معدنی از اتصال واحدهای ساختاری خنثی یا یونی توسط برهمکنش‌های بین مولکولی به وجود می‌آید. چیدمان واحدهای سازنده و ویژگی‌های ساختاری ترکیب به نوع گروه‌های عاملی و برهمکنش بین آن‌ها در جامدهای بلوری بستگی دارد. مهندسی بلور با شیمی فرامولکولی، بلورشناسی پرتو ایکس، علم مواد و شیمی حالت جامد ارتباط نزدیک دارد [۱۸].

تک بلورهای مناسب برای بلورشناسی کمپلکس ۳،۳'،۳''-(پروپان-۲،۱-دی ایل بیس (آزانیتریل)) تتراپروپیونات مس (II) از تبخیر آهسته آن در محیط آبی تهیه گردیدند. مشخصه‌های بلورشناسی کمپلکس [Cu(H₂PAT)] که با پراش پرتوی ایکس تک بلوری در ۹۵°K تعیین شد. در جدول ۱ آورده شده است. این کمپلکس در سیستم بلوری راستگوشی با $a=14.1429(8)$ Å، $b=14.1429(8)$ Å و $c=9.9781(3)$ Å، گروه فضایی $Pna2_1$ و با چهار مولکول در

یاخته یک (Z=4) متبلور شده است. در جدول ۲، طول پیوندهای برگزیده در کمپلکس [Cu(H₂PAT)] آورده شده است. طول پیوند دوگانه O2-C3، برابر با ۱٫۲۳۲(۶) آنگستروم در مقایسه با طول پیوندهای O6-C5 و O3-C1 به ترتیب ۱٫۲۶۳(۶) و ۱٫۲۷۲(۶) آنگستروم نشان می‌دهد که پیوند دوگانه به سمت پیوند یگانه پیش می‌رود. طول پیوندهای Cu1-N1 و Cu1-N2 به ترتیب ۲٫۰۳۱(۴) و ۲٫۰۴۱(۴) آنگستروم است، در حالی که طول پیوندهای Cu1-O2، Cu1-O3 و Cu1-O6، به ترتیب ۲٫۱۷۲(۴)، ۱٫۹۴۵(۳) و ۱٫۹۷۶(۴) آنگستروم هستند. افزایش طول پیوند Cu1-O2 به دلیل تشدید پیوند بین اتم‌های Cu1، O2 و C3 است. پیوند C2-O4، با طول ۱٫۲۱۵(۷) آنگستروم، دوگانه است، در حالی که طول پیوند C3-O7، ۱٫۲۸۱(۶) آنگستروم و پیوند یگانه است. نمودارORTEP-III کمپلکس در شکل ۳ نشان داده شده است. لیگاند H₄PAT از طریق دو اتم نیتروژن، دو اتم اکسیژن از یون پروپیونات و یک گروه کربونیل از اسید پروپانوئیک به

کمپلکس، چهار پیوند هیدروژنی بین مولکولی $C1=O1...OH$ ، $C5=O5...OH$ و $C2-OH...O$ و $C3-OH...O$ وجود دارند. دو گروه هیدروکسیل با اکسیژن گروه کربوکسیلات مولکول دیگر تشکیل پیوند هیدروژنی داده‌اند که این برهمکنش‌های بین مولکولی باعث گسترده شدن شبکه در صفحه bc می‌شوند.

جفت شدن برموبنزن با استفاده از کمپلکس $[Cu(H_2PAT)]$

بسیاری از کمپلکس‌های فلزهای واسط بر پایه لیگاندهای دهنده اتم نیتروژن سنتز شده‌اند که به عنوان کاتالیزور همگن به کار رفته و بسیار کارآمد و انتخابی عمل می‌کنند. همچنین، این کمپلکس‌ها نقش مهمی در زمینه‌ی الکتروشیمیایی، مسائل زیست محیطی و فعالیت‌های زیستی چون پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک، ویتامین‌ها و داروها دارند [۲۲]. گسترش روش‌های کارآمد برای تشکیل پیوند کربن-کربن نقش بسیار مهمی در سنتز ترکیب‌های آلی و ترکیب‌های فعال زیستی دارند. بی‌آریل‌ها اجزای ساختاری مهمی در پلیمرها، ترکیب-های شیمیایی کشاورزی، فرآورده‌های طبیعی و حد واسط‌های دارویی هستند [۲۳ و ۲۴]. در این پژوهش، برای جفت شدن فنیل برمید از ۲ میلی مول کمپلکس $[Cu(H_2PAT)]$ در شرایط تقطیر، بدون حلال برای مدت ۱۲۰ دقیقه استفاده شد و بی‌فنیل با بازده ۸۰ درصد تشکیل گردید (شکل ۴).

اتم مس هم‌متافته شده است که می‌تواند ساختار هرم مربعی و یا دوهرمی مثلثی داشته باشد. برای شناسایی چنین ساختارهایی از رابطه ادیسون و همکاران استفاده شد [۱۹] که در آن پارامتر ساختاری، ساختاری زاویه‌ای τ به عنوان شاخص مثلثات نشان داده می‌شود. پارامتر $\tau = (\beta - \alpha)/60$ ، که در آن α و β دو زاویه بزرگ در اتم مس با $\alpha \geq \beta$ هستند. در ساختار هرم مربعی آرمانی، $\beta = 180^\circ$ ، $\alpha = 180^\circ$ و $\tau = 0$ و در ساختار دوهرمی مثلثی آرمانی، $\beta = 180^\circ$ ، $\alpha = 120^\circ$ و $\tau = 1$ است [۲۰]. این کمپلکس دو زاویه بزرگ $O_3-Cu1-N_2$ برابر با $176(2)$ درجه و $O_6-Cu1-N1$ برابر با $161(2)$ درجه دارد و $\tau = 0.25$ است. از آنجاکه مقدار τ به صفر نزدیک است، ساختار هرم مربعی واپیچیده پیرامون اتم مس را دارد. این کمپلکس بالقوه شش کوئوردینه باشد، ولی با توجه به دلایل بیان شده، ساختار پنج کوئوردینه دارد. همچنین هندسه کوئوردیناسیون کمپلکس از نظر وجهی در برابر نصف‌النهاری نیز بررسی شد. به طور کلی هر لیگاند سه‌دندانه می‌تواند به صورت وجهی یا نصف‌النهاری به اتم فلز هم‌متافته شود. در شکل وجهی، سه زاویه 90° درجه و در شکل نصف‌النهاری، دو زاویه 90° درجه و یک زاویه 180° درجه وجود دارد [۲۱]. از این رو با توجه به جدول ۳، هندسه کوئوردیناسیون کمپلکس وجهی است. در شبکه بلوری

جدول ۱ مشخصه‌های بلورشناسی کمپلکس $[Cu(H_2PAT)]$

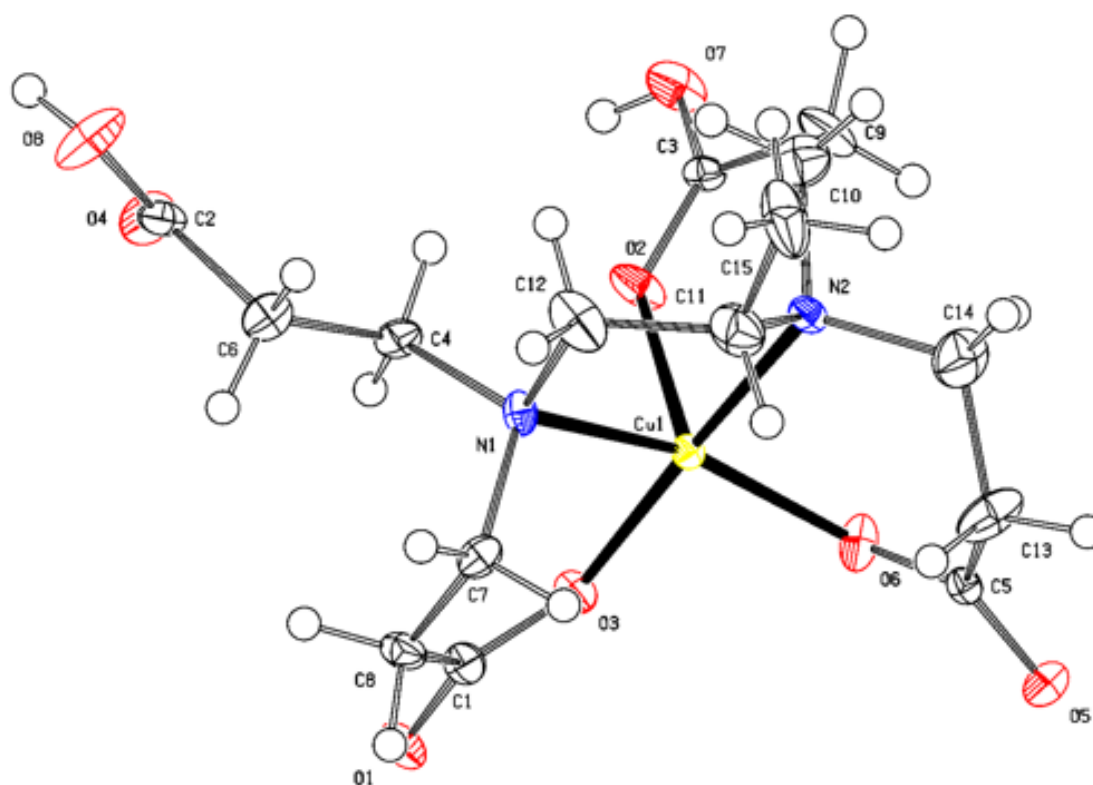
فرمول تجربی	$C_{15}H_{24}CuN_2O_8$
جرم مولکولی (گرم بر مول)	۴۲۳٫۹
دما (کلوین)	۹۵
اندازه بلور (میلی‌متر مکعب)	$0.10 \times 0.08 \times 0.07$
سیستم بلوری	راستگوشی
گروه فضایی	$Pna2_1$
a (آنگستروم)	$14.1429(8)$
b (آنگستروم)	$11.7955(5)$
c (آنگستروم)	$9.9781(3)$
حجم یاخته یکه ($\text{\AA}^3$)	$1664.57(13)$
تعداد مولکول در یاخته یکه	۴
چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	1.691
F(000)	۸۸۴
مقادیر l, k, h بیشینه	12 و 14 و 17
θ بیشینه (درجه)	73.220
R_1/wR_2	$0.0434/0.1109$
شماره کارت CCDC	۲۲۸۸۷۱۹

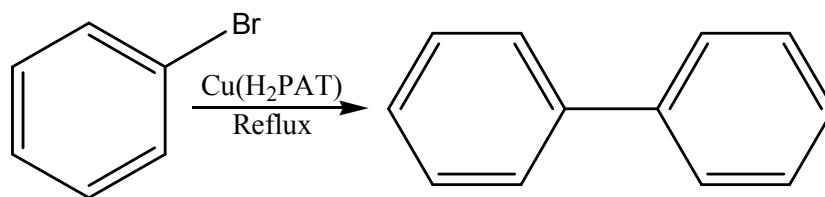
جدول ۲ طول پیوندهای برگزیده در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PAT})]$

شماره	اتم	طول (Å)
۱	Cu1O2	۲٫۲۱۷(۴)
۲	Cu1O3	۱٫۹۴۵(۳)
۳	Cu1O6	۱٫۹۷۶(۴)
۴	Cu1N1	۲٫۰۳۱(۴)
۵	Cu1N2	۲٫۰۴۱(۴)

جدول ۳ زاویه‌های برگزیده در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PAT})]$

شماره	اتم	زاویه (°)
۱	O2Cu1O3	۹۰٫۴(۱)
۲	O2Cu1O6	۱۰۰٫۹(۲)
۳	O2Cu1N1	۹۷٫۷(۲)
۴	O2Cu1N2	۹۳٫۵(۲)
۵	O3Cu1O6	۸۶٫۴(۲)
۶	O3Cu1N1	۹۰٫۸(۲)
۷	O3Cu1N2	۱۷۶٫۰(۲)
۸	O6Cu1N1	۱۶۱٫۲(۲)
۹	O6Cu1N2	۹۳٫۴(۲)
۱۰	N1Cu1N2	۸۸٫۲(۲)

شکل ۳ نمودار ORTEP-III کمپلکس $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PAT})]$



شکل ۴ تهیه بی‌فنیل از فنیل برمید با استفاده از $[Cu(H_2PAT)]$

برداشت

در این پژوهش، ترکیب جدید TPAT و کمپلکس $[Cu(H_2PAT)]$ تهیه شد و با روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، 1H NMR، تجزیه عنصری (CHNS) و پراش پرتوی X تک بلور شناسایی گردیدند. نتایج نشان داد که لیگاند H_4PAT با دو اتم نیتروژن (یک حلقه شلات پنج عضوی)، دو اتم اکسیژن از یون پروپیونات (دو حلقه شلات شش عضوی) و یک گروه کربونیل از اسید پروپانویک به اتم مس هم‌تافته شده و دارای ساختار هرم مربعی واپیچیده است. لیگاند EDTA با چهار اتم اکسیژن و دو اتم نیتروژن (سه حلقه شلات پنج عضوی) به اتم مس هم‌تافته شده و دارای آرایش هندسی هشت‌وجهی است. لیگاند H_4PAT مانند لیگاند EDTA توانایی عدد هم‌آرایی ۶ را دارد، ولی به دلیل دارا بودن دو حلقه شلات شش عضوی در کمپلکس $[Cu(H_2PAT)]$ ، یکی از گروه‌های کربوکسیلات این لیگاند به اتم مس هم‌تافته نشده و عدد هم‌آرایی ۵ را ایجاد می‌کند.

قدردانی

به این وسیله از دانشگاه پیام نور که ما را در اجرای هر چه بهتر این پژوهش یاری کرد، صمیمانه سپاسگزاریم.

مراجع

- [1] Bipin B.M., Debendra P., "Polymetallic complexes: Part V. ONNO tetradentate N,N' -bis(acetoacetanilide)-1, 3-diaminopropane complexes of cobalt(II), copper(II) and zinc(II)", Transition Met. Chemistry 9 (1984) 117.
- [2] Corey E.J., Sarshar S., Azimioara MD., Newbold RC., Noe MC., "X-ray Crystal and NMR Structure of a Highly Reactive Bidentate 1,2-Diamine- OsO_4 Complex, Formally a 20-Electron Outer Valence Shell Species. Mechanistic Implications for the 1,2-Diamine-Accelerated Dihydroxylation of Olefins by OsO_4 ", J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 7851.

- [3] Zhenrong Q., Tan TC., "BOD measurement in the presence of heavy metal ions using a thermally-killed-Bacillus subtilis biosensor", Water Res 33 (1999) 2923.
- [4] Bonnaud L., Pascault JP., Sautereau H., "Kinetic of a thermoplastic-modified epoxy-aromatic diamine formulation: modeling and influence of a trifunctional epoxy prepolymer", Eur. Polymer J. 36 (2000) 1313-1321.
- [5] Ali SA., Saeed MT., "Synthesis and corrosion inhibition study of some 1,6-hexanediamine-based N,N -diallyl quaternary ammonium salts and their polymers", Polymer 42 (2001) 2785-2794.
- [6] Wang L., Tsai S., "Simultaneous determination of oxidative hair dye p -phenylenediamine and its metabolites in human rabbit biological fluids", Analyt. Biochemistry. 312 (2003) 201.
- [7] Durmuş S., Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Ankara. (1992).
- [8] Turan N., Colak N., Sekerci M., "Synthesis and Characterization of $Cu(II)$, $Ni(II)$ and $Cd(II)$ Complexes With 3,5-Diamino-4-(4-Bromo-Phenylazo)-1H-Pyrazole", International Journal of Natural and Engineering Sciences 2 (3) (2008) 27-32.
- [9] Garnovskii AD., Kharisov BI., "Aryl and 1,3-dioxindanyl derivatives of azoles and azines", Synthetic Coordination and Org. Met. Chemistry. New York-Basel (2003).
- [10] Öztürk ÖF., Şekerci M., Özdemir E., "Preparation of complexes of 1-amino-6,7-o-cyclohexylidene-4-azaheptane with transition metal acetates", Russian Journal of General Chemistry. 76 (1) (2006) 33-36.
- [11] J. Radanovic D., Ianelli S., Pelosi G., D. Matovic Z., Tasic-Stojanovic S., E. Douglas B., "Some hexadentate Ni (II)-edta-type complexes containing five-membered diamine rings. The molecular and crystal structure of the $trans(O_5)$ isomer of barium(ethylenediamine- N,N' -diacetato- N,N' -di-3-propionato) nickelate(II) hexahydrate, $trans(O_5)$ - $Ba[Ni(eddadt)] \cdot 6H_2O$, and strain

- [19] Addison A., Rao T., Reedjik J., Van Rijn J., Verschoor G., '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', J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984) 1349-1356.
- [20] Takjoo R., Hakimi M., Seyyedini M., Abrishami M., "New 2-pyridinealdehyde N4 -hydroxyethyl thiosemicarbazone and their Cd(II) and Cu(II) complexes: synthesis, spectral, in vitro antibacterial activity and molecular and supramolecular structure study', J. Sulfur Chem. 31 (2010) 415-426.
- [21] Hakimi M., Mardani Z., Moeini K., Mohr F., Schuh E., Vahedi H., Synthesis, "Crystallographic and Spectral Characterization of a Cadmium Chloride Complex Containing Novel Imidazo[1,5-a]Pyridine Derivative", Z. Naturforsch. 67b (2012) 452-458.
- [22] Ahmadi Sh., Delir Kheirollahi Nezhad P., "Synthesis, identification and determination of the crystal structure of a new copper (II) complex based on schiff's tetradentate ligand of pyridine and 1,6-diamino-3-azaxane (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy (IJCM) 29(3) (2021) 707-716.
- [23] Hekmati M., Yousefi M., Ziyadi H., Ghasemi E., Safari Mehr P., Veisi H., Maleki B., "catalytic applications of coated nanopalladium particles coated on modified GO by Thymbraspicata extract in Suzuki coupling reactions (in Persian)", J. Appl. Chem. 16(58) (1400) 233-244.
- [24] Hassani H., Jahani Z., "Preparation, characterization and application of magnetic $Fe_3O_4@CeO_2$ nanocatalysts for the synthesis of diindolyloxindole derivatives (in Persian)", J. Appl. Chem. 16(58) (1400) 149-166.
- analysis of edta-type chelates in relation to their octahedral distortion", Inorganica Chimica Acta. 278 (1998) 66-75.
- [12] Mingjun H., Jianyong H., Xin W., Sai L., Chenyang Z., Hongliang Z., Wei S., Tong Y. "Deep purification of copper from Cu(II)-EDTA acidic wastewater by Fe(III) replacement, diethyldithiocarbamate precipitation", Chemosphere. 300 (2022) 134546.
- [13] Siew Siang L., Hongwei B., Zhaoyang L., Darren Delai S., "Green Approach for Photocatalytic Cu(II)-EDTA Degradation over TiO_2 : Toward Environmental Sustainability", Environ. Sci. Technol. 49(4) (2015) 2541-2548.
- [14] Hakimi M., Kukovec B.-M., Minoura M., "2D s-d Mixed-Metal Coordination Polymer Containing Potassium, Chromium(III) and Dipicolinate Ions: Preparation and Crystal Structure", J. Chem. Crystallogr. 42 (2012) 290-294.
- [15] Kim T., Kim S., Lee D.-g., Lim C.-S., Seo B., "Preparation of a branched amine and physical and thermal studies of epoxy compositions including the amine compound", J. APPL. POLYM. SCI (2018) 1-7.
- [16] Afzaal M., Flynn E., Malik M. A., O'Brien P., Motevalli M., Mixed ligand chelates of copper(II) with substituted diamines", Polyhedron 24 (2005) 1101-1107.
- [17] Hakimi M., Kukovec B.-M., Schuh E., Normohammadzadeh, Z., Mohr F., "Preparation and Crystal Structure of Lead (II) Complex with Propane-1,2-Diamine', J. Chem. Crystallogr. 42 (2012) 180-185.
- [18] Abolghasempour S.A., Salimi A., Nakhaeipour A., "Synthesis, characterization and crystal structure determination of new coordination polymer of zinc(II) containing N-(4-pyridyl)isonocotinamide ligand (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy (IJCM) 28(4) (2020) 1023-1036.