

## تهیه کمپلکس تک هسته ای مس (II) حاوی لیگاندهای آمیدی و بررسی خواص سولواتوکرومیسم و یونوکرومیسم بر روی آن

لیلا رستمی<sup>۱\*</sup>

استادیار دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شمال، آمل، کد پستی: ۹۸۱۸۱-۶۹۵۴۸

### خلاصه

در این پژوهش، کمپلکس تک هسته‌ای مس (II) با فرمول کلی  $[Cu(L)(SCN)](ClO_4)_2$  تهیه شد که  $N, N = L^1$ -دی پروپیل آمید - ۲۱-دی آمین. کمپلکس حاصله با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی IR و طیف‌سنجی UV-Vis شناسایی شدند. ساختار این کمپلکس با بلور شناسی پراش اشعه X مطالعه شد. رفتار سولواتوکرومیسم و یونوکرومیسم کمپلکس با طیف‌سنجی جذب مرئی بررسی شد. کمپلکس با دارا بودن گروه‌های آمیدی نیمه‌فعال در حلال‌های آبی و تعدادی از حلال‌های آلی حل می‌شوند. سولواتوکرومیسم مشاهده شده در کمپلکس‌ها بدلیل تغییر ساختار بدنبال حلال‌پوشی مکان‌های خالی کمپلکس‌ها می‌باشد. کمپلکس تهیه شده یونوکرومیک می‌باشند و در حضور هالید و شبه هالید انتخاب‌پذیری و حساسیت بالایی به  $CN^-$  و  $N_3^-$  نشان می‌دهند. لذا از این کمپلکس می‌توان بعنوان حسگر شیمیایی بهره برد.

کلمات کلیدی: کمپلکس تک هسته ای، کمپلکس مس، سولواتوکرومیسم، یونوکرومیسم، لیگاند نیمه فعال آمیدی

### ۱. مقدمه:

رنگ برخی از ترکیبات با توجه به شرایط فیزیکی و یا شیمیایی محیط اطراف تغییر می‌کند که این پدیده‌های تغییر رنگ در پاسخ به محرک‌ها "پدیده‌های کرومیک"<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند. طبقه‌های ویژه کروموترومیسم بر اساس محرک خارجی فوتوکرومیسم (تحت محرک تشعشع نور)، ترموکرومیسم (تحت محرک دما)، یونوکرومیسم (تحت تغییر یون)، هالوکرومیسم (تحت تغییر pH و سولواتوکرومیسم (تحت محرک حلال) می‌باشند [۱]. مشاهده شده است که بسیاری از تحقیقات در این زمینه به طور عمده بر روی

<sup>1</sup> Chromic

مولکول های آلی متمرکز شده است. مطالعات کمپلکس های فلزی توجه کمتری را به خود جلب کرده اند و پتانسیل بزرگ آنها به عنوان حسگرها و مواد هوشمند به طور کامل کشف نشده است. برای ایجاد یک تدبیر مناسب برای تهیه کمپلکس هایی با کاربردهای عملی و مشاهده چندین رفتار کروموتروپیسیم، لازم است یون فلزی مناسب و لیگاند مناسب انتخاب شود. کمپلکس های مس (II) به علت پایداری ترمودینامیکی بالا و عدد کوئوردیناسیون مختلف، ساختار هندسی متفاوت و همچنین وجود اثریان تدریجی و تغییرات ساده و منظم طیف الکترونی مطابق با قدرت محرک خارجی، بهترین انتخاب برای بررسی رفتار کروموتروپیسیم می باشند [۲]. لیگاندهای نیمه فعال آمیدی که حاوی دو گروه دهنده با قابلیت شیمیایی متفاوت (سخت و نرم) هستند گزینه بسیار مناسبی برای بررسی رفتار کروموتروپیسیم می باشند. یک گروه این لیگاند پیوند قوی با مرکز فلزی دارد و عامل اتصال لیگاند به مرکز فلزی است در حالیکه گروه دیگر اتصال ضعیفی به مرکز فلز دارد و به عنوان کیلیت ضعیف قادر به نگهداری موقتی مکان های کوئوردیناسیون به مرکز فلزی در غیاب عوامل محرک می باشد و ممکن است تحت فرایند باز شدن حلقه قرار گیرند. کمپلکس فلزات واسطه با لیگاندهای نیمه فعال آمیدی بدلیل حضور کیلیت های فعال تحت تأثیر عوامل محیطی نظیر دما، pH و حلال و غیره قرار می گیرند و پدیده کروموتروپیسیم را نشان می دهند. این کمپلکس بدلیل کاربرد به عنوان کاتالیزگرهای همگن فلزات واسطه، حسگرهای شیمیایی، کلیدهای مولکول فعال کننده مولکول های کوچک و پایدار کننده گونه های فلزات واسطه فعال و غیراَشباع بسیار مورد توجه اند [۳-۱۰]. جذابیت پدیده کروموتروپیسیم و تعداد انگشت شمار سنتز کمپلکس هایی با دارا بودن چندین خاصیت کروموتروپیسیم ما را بر آن داشت تا کمپلکس های فلزی مس (II) با لیگاندهای آمیدی را سنتز کنیم که توانایی نشان دادن چندین خاصیت کروموتروپیسیم را داشته باشند.

## ۱-۲) تهیهی ترکیب

### ۱-۱-۲) روش تهیهی لیگاند L<sup>1</sup>

مخلوطی از ۲-آمینو متیل پیریدین (۲٫۷ میلی لیتر، ۲۵ میلی مول) و اکریل آمید (۲ گرم، ۲۷ میلی مول) در متانول (۴۰ میلی لیتر) تهیه شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد، پس از صاف کردن، حلال آن توسط روتاری حذف شد. آمین مورد نظر به صورت مایع چگال زرد رنگ به دست آمد. (بازده: ۸۷٪)

Selected IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$  using KBr disk): 3320 (br. m, N-H str.), 2884 (m, -N-CH<sub>2</sub>- str.), 1670 (s, C=O str.), 1433 (m, -C-N (Py), str.). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 2.20 (br., 1H, -NH-); 2.42 (t, 2H,  $J = 6 \text{ Hz}$ , -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>); 2.92 (t, 2H,  $J = 6 \text{ Hz}$ , -CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>); 3.91 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-Py); 5.8 (s, 1H, -NH<sub>2</sub>-); 7.58 (s, 1H, -NH<sub>2</sub>-); 7.17 (t,d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H, Py); 7.25 (s, 1H, Py); 7.66 (t,d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H, Py); 8.55 (d,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 1H, Py).

زمانیکه یک قطره D<sub>2</sub>O به نمونه اضافه گردید پیک ناحیه 2.2 ppm و 5.8 ppm ناپدید می شود.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 35.53, 45.03 ( $\text{HN}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ ), 54.53 ( $-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Py}$ ); 122.18, 122.37, 136.62, 149.35, 158.96 (Py-C), 175.22( $-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{NH}_2$ ).

## ۲-۱-۲ روش تهیهی کمپلکس، $[\text{Cu}(\text{L})(\text{SCN})](\text{ClO}_4)_2$

محلولی از  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۰٫۷۴ گرم، ۲ میلی مول) در متانول به آرامی به محلولی از لیگاند ۱ (۰٫۳۲ گرم، ۲ میلی مول) در متانول (۵ میلی لیتر) اضافه شد. مخلوط واکنش بمدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. به محلول شفاف آبی رنگ حاصله محلول  $\text{NaSCN}$  (۰٫۱۶ گرم، ۲ میلی مول) در متانول (۲۰ میلی لیتر) به آرامی اضافه شد. مخلوط واکنش بمدت ۱۵ دقیقه در حمام بخار آب قرار گرفت محلول داغ صاف گردید و پس از سرد شدن محلول تا دمای اتاق بلورهای آبی رنگی تشکیل شد که جداسازی و جمع آوری شد. جهت تهیه بلورهای منفرد مناسب برای بلور شناسی اشعهی ایکس، محصول خام در حلال استونیتریل حل گردید و از ضد حلال دی اتیل اتر استفاده شد. (بازده: ۵۲٪)

Selected IR data ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  using KBr disk): 3476 and 3374 (m, doublet,  $\text{NH}_2$  str), 3211 (m, N-H str.), 2924 (w C-H str.), 2101(s, SCN str), 1645 (s, C=O str.), 1453 (s, N-H bend.), 1112 (s, O-ClO<sub>3</sub> str.), 1085 (s, O-ClO<sub>3</sub> str.), 625 (s, O-ClO<sub>3</sub>) bend 578 (w, Cu-O str.), 497 (w, Cu-N str).

Anal. calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{CuSClO}_5$  (MW=400.02 g mol<sup>-1</sup>): C, 30.00; H, 3.27; N, 14.00%. Found: C, 30.53; H, 3.15; N, 14.07%.

## ۲-۲ شناسایی ترکیبات

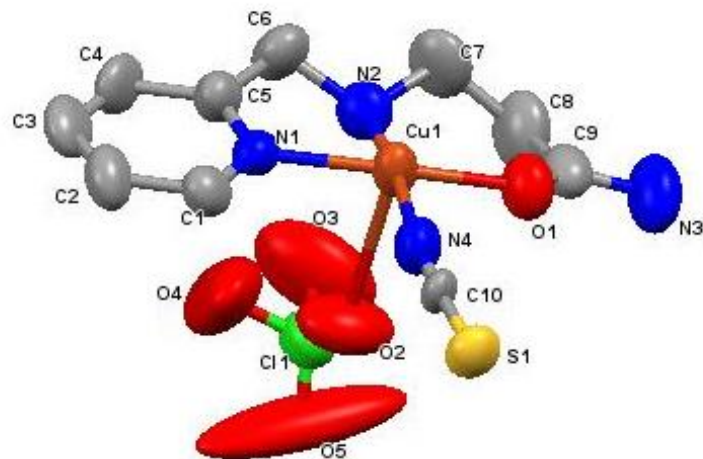
### ۲-۲-۱ بررسی طیفهای IR

طیف سنجی مادون قرمز یک ابزار مفید برای بررسی پیوندها و شناسایی ترکیبات در شیمی می باشد. طیف IR ترکیبات دو منطقه قابل تشخیص دارد، منطقه با انرژی بالا ( $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) و منطقه با انرژی پایین ( $400-2800 \text{ cm}^{-1}$ ) که پیام مربوط به لیگاندها، یونهای مخالف و همچنین پیامهایی که در اثر پیوند بین مس (II) به لیگاند به وجود می آیند، در این دو منطقه ظاهر می شوند. بررسی طیف IR لیگاند  $\text{L}^1$  بطور کامل در مقالات چاپ شده انجام شده است [۳]. این لیگاندها دارای گروههای عاملی مشخصی می باشند که شناسایی آنها را ممکن می کند. لیگاند بعلت دارا بودن گروه  $\text{C}=\text{O}$  دارای نوار ارتعاشی در  $1700 \text{ cm}^{-1}$  می باشد که با تشکیل حلقه کی لیت شش عضوی به ناحیه  $1670 \text{ cm}^{-1}$  جابه جا می گردد، کوئوردینه شدن لیگاند آمیدی به مرکز فلزی با دو نوار ظاهر شده در  $550 \text{ cm}^{-1}$  و  $480 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کشش  $\text{Cu}-\text{O}$  و  $\text{Cu}-\text{N}$  قابل اثبات است [۴]. البته باید توجه داشت بدلیل

تغییرات بزرگتر در ممان دو قطبی پیوند Cu-O نسبت به پیوند Cu-N ارتعاشات کششی پیوند Cu-O همواره در فرکانس بالاتر نسبت به ارتعاشات کششی پیوند Cu-N ظاهر می‌گردد [۷]. در کمپلکس از لیگاندهای شبه‌هالوژن SCN<sup>-</sup> استفاده شد. حضور این لیگاندها با ظاهر شدن نوار ارتعاشی مختص این لیگاندها قابل اثبات است مشاهده‌ی نوار ارتعاشی پرشدت در ناحیه  $2096\text{cm}^{-1}$  در طیف IR کمپلکس حضور یون SCN<sup>-</sup> را به اثبات می‌رساند. ماهیت یونی کمپلکس و حضور یون پرکلرات با ظاهر شدن نوارهای ارتعاشی پرشدت در ناحیه  $1100\text{cm}^{-1}$  و نوار ارتعاشی با شدت متوسط در ناحیه  $600\text{cm}^{-1}$  قابل اثبات است، شکافتگی ضعیف نوار  $1100\text{cm}^{-1}$  تأیید کننده اتصال پرکلرات به مرکز فلزی و انحراف از ساختار Td است [۸].

### ۳-۲-۲) بررسی نتایج بلورشناسی کمپلکس ، $[\text{Cu}(\text{L})(\text{SCN})](\text{ClO}_4)_2$

نمای ORTEP کمپلکس به همراه شماره‌گذاری اتم‌ها در شکل ۱-۲ به تصویر کشیده شده است. اطلاعات مربوط به برخی از طول پیوندها و زوایا در جدول ۱-۲ آمده است بلورهای مناسب این کمپلکس برای مطالعه بلورشناسی با روش استخراج در حلال استونیتریل و ضد حلال دی‌اتیل اتر در دمای اتاق بدست آمده است. این ترکیب در شبکه بلوری اورتورمبیک متبلور شده است و دارای گروه فضایی  $Pca2(1)$  می‌باشد نتایج بدست آمده از بلورشناسی با اشعه ایکس به وضوح مشخص می‌سازد که اتم مس(II) ساختار هرم مربع القاعده دارد. این ساختار نتیجه اتصال لیگاند کیلیت سه دندان و لیگاند تیوسیانات و یون پرکلرات به مرکز فلز مس(II) می‌باشد. با محاسبه شاخص  $\tau$  برای این کمپلکس عدد  $\tau=0.108$  بدست می‌آید که تأییدی بر وجود ساختار هرم مربع القاعده می‌باشد. اتم‌های واقع در صفحه استوایی هرم مسطح می‌باشند. انحراف آن‌ها از صفحه  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  برای اتم‌های  $N(1)=0.1037$  و  $N(2)=-0.108$  و  $N(4)=0.1079$  و  $O(1)=0.1037$  و  $\text{Cu}(1)=0.1085$  است. لیگاند سه دندان آمیدی، با اتم‌های دهنده N,N,O و دو حلقه ۵ و ۶ عضوی تشکیل می‌دهند. حلقه کی‌لیت ۵ عضوی این کمپلکس دارای پیچ خوردگی است و اندازه زوایا پیچ‌خوردگی  $N(2) - C(5) - C(4) - N(1)$ ،  $27(2)^\circ$  است لیگاند تیوسیانات از طریق اتم نیتروژن متصل شده است. طول پیوند C-N، C-S و Cu-N به ترتیب  $1.594(10)^\circ$ ،  $1.179(15)^\circ$  و  $1.952(13)^\circ$  می‌باشد این مقادیر به مقادیر متناظر در کمپلکس‌های ایزوتیوسیانات مشابه نزدیک می‌باشد [۹].



شکل ۲-۱: نمای ORTEP

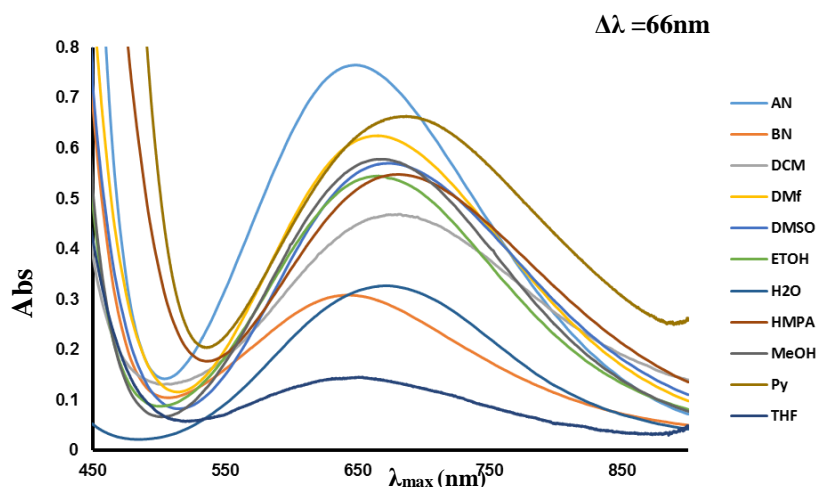
جدول ۲-۱: برخی از طول پیوندها و زوایای بدست آمده از بلورشناسی کمپلکس

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
Cu(1)-N(4)	1.952(13)	N(4)-Cu(1)-O(1)	88.2(5)
Cu(1)-O(1)	1.974(9)	N(4)-Cu(1)-N(2)	170.3(5)
Cu(1)-N(1)	2.035(8)	O(1)-Cu(1)-N(2)	92.6(5)
Cu(1)-N(2)	1.991(11)	N(4)-Cu(1)-N(1)	94.8(4)
Cu(1)-O(2)	2.718(11)	O(1)-Cu(1)-N(1)	175.7(4)
C(10)-N(4)	1.179(15)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.9(5)

### ۳) نتایج و بحث

#### ۱-۳) بررسی رفتار سولواتوکرومیسم کمپلکس

طیف جذبی کمپلکس در حلال‌های مختلف در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. شدت بیشینه جذب و طول موج‌ها در جدول ۱-۳ برای کمپلکس گزارش شده است. همانطور که از نتایج مشخص است کمپلکس رفتار سولواتوکرومیسم مناسبی نشان می‌دهد در نتیجه برهم‌کنش حلال و حل‌شونده نوار انتقال d-d یون مس (II) جابه‌جا می‌گردد و در نتیجه تغییر رنگ با تغییر حلال مشاهده می‌گردد. همانند حالت قبل با جاگذاری مقادیر بیشینه طول موج جذبی به همراه مولفه‌های حلال در معادله رگرسیون خطی چند مرحله‌ای، موثرین پارامتر حلال در بروز پدیده سولواتوکرومیسم تعیین گردید. نتایج نشان‌دهنده این است که پدیده سولواتوکرومیسم تحت تأثیر دو پارامتر DN و AN است. خواص سولواتوکرومیک کمپلکس را می‌توان به خالی بودن یکی از موقعیت‌های محوری صفحه کی‌لیت و تفکیک راحت یون پرکلرات از موقعیت دوم نسبت داد که نتیجه آن تسهیل نزدیکی مولکول حلال به یون مرکزی از طریق موقعیت محوری خواهد شد. بدین ترتیب میدان لیگاند از مسطح مربعی به هشت وجهی تغییر خواهد کرد و نتیجه آن تغییر شکافت انرژی میان اوربیتال‌های  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  می‌شود و ساختاری با شکافتگی معمول آرایش هشت‌وجهی اوربیتال‌های d تشکیل می‌گردد، طی این فرایند طول موج جذبی جابجا می‌گردد و رفتار سولواتوکرومیسم مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۳: طیف جذبی کمپلکس در حلال‌های مختلف

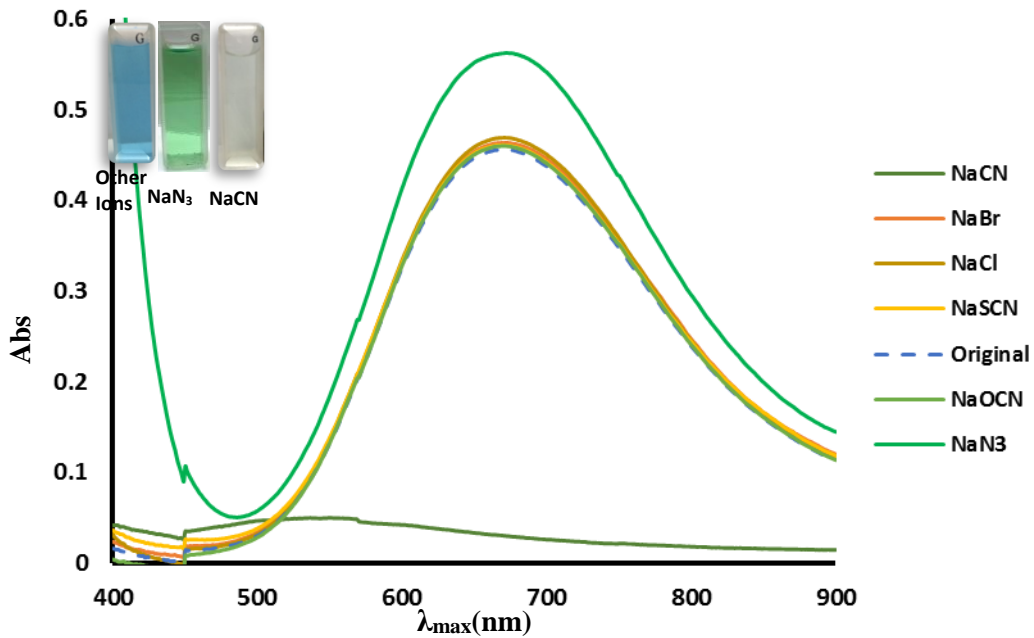
جدول ۱-۳: مقادیر  $\lambda_{max}$  (ε<sub>max</sub>/Lit.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) کمپلکس در حلال های مختلف

حلال	com
BN	۶۸۰ (۱۲۰)
AN	۶۸۱ (۱۴۴)
AC	۶۸۲ (۱۴۲)
H <sub>2</sub> O	۶۷۹ (۷۶٫۶)
THF	۶۸۵ (۱۰۴)
MeOH	۶۹۴ (۱۳۰)
EtOH	۶۹۰ (۱۰۲٫۶)
DMF	۶۸۹ (۱۱۹٫۶)
DMSO	۶۹۰ (۱۰۲٫۶)
Py	۶۸۱ (۲۲۱)
HMPA	۶۸۲ (۱۸۲)

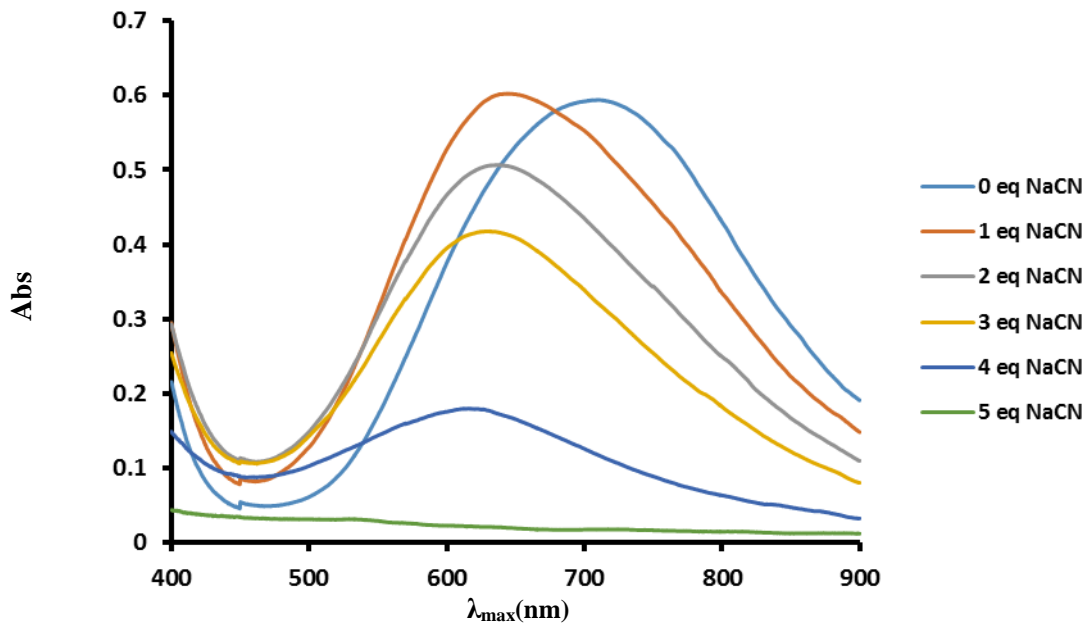
### ۲-۳) بررسی رفتار یونوکرومیسم کمپلکس ۱

کمپلکس تهیه شده در این تحقیق توانایی برهم کنش با شبه هالید و هالید را دارند. برخی از این برهم کنش ها منجر به تغییرات ساختاری و در نهایت منجر به اثر کرمومیک می گردند رفتار یونوکرومیسم کمپلکس در محلول بافر pH=۶٫۰ مورد بررسی قرار گرفت نتایج در شکل ۲-۳ به تصویر کشیده شده است. نتایج نشان دهنده انتخاب پذیری و حساسیت بالای این کمپلکس به یون N<sub>3</sub><sup>-</sup> و CN<sup>-</sup> می باشد. و هیچ آنیونی با CN<sup>-</sup> نمی تواند رقابت کند. لذا کمپلکس ۱ می تواند حسگر مناسبی برای CN<sup>-</sup> و N<sub>3</sub><sup>-</sup> باشد.





شکل ۲-۳: طیف جذبی کمپلکس در اثر افزایش نمک مختلف سدیم در محلول بافری



شکل ۳-۳: طیف جذبی کمپلکس در اثر افزایش نمک NaCN در محلول بافری



## ۴) نتیجه گیری

کمپلکس تک هسته‌ای حاوی لیگاند نیمه فعال آمیدی تهیه و شناسایی شدند و رفتار هالوکرومیسم بررسی شد. بررسی بلورشناسی کمپلکس تک هسته‌ای، ساختار هرم مربع القاعده برای کمپلکس در اطراف مرکز فلزی مس(II) نشان می‌دهد. کمپلکس تک هسته‌ای در آب و حلال‌های مختلف حل می‌گردد. می‌گردد و رفتار یونوکرومیسم و سولواتوکرومیسم نشان می‌دهد. کمپلکس تک هسته‌ای مس(II) تهیه شده در این تحقیق بدلیل وجود اثر یان-تلر و حضور لیگاند نیمه فعال نمونه‌های خوب سولواتوکرومیک می‌باشند. یون مس(II) با آرایش الکترونی  $d^9$  یک حفره در اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  دارد و انتقال الکترون از اوربیتال کم انرژی به این حفره منجر به ظهور جذب پهن در ناحیه مرئی طیف جذب الکترونی می‌گردد، موقعیت این نوارهای جذب متناسب با قدرت برهمکنش کمپلکس با مولکول‌های حلال تغییرات ساده و منظمی را نشان می‌دهند و رفتار سولواتوکرومیسم مشاهده می‌گردد. کمپلکس تهیه شده انتخاب‌پذیری و حساسیت خوبی نسبت به آنیون  $CN^-$  و  $N_3^-$  نشان می‌دادند. تغییر رنگ واضحی از آبی به سبز با افزایش  $N_3^-$  و از آبی به بی‌رنگ با افزایش  $CN^-$  قابل مشاهده است. تغییر رنگ مشاهده شده را می‌توان با چشم غیرمسلح و بدون استفاده از هیچ وسیله‌ی طیف‌سنجی تشخیص داد، در نتیجه یون‌های سیانید و آزید را می‌توان به سادگی شناسایی کرد. به طور کل این کمپلکس بدلیل حضور گروه‌های آمیدی فعال به مجموعه از تغییرات محیطی (حلال، و آنیون) پاسخ می‌دهد و می‌تواند بعنوان حسگرهای شیمیایی عمل کنند.

## ۵) منابع

- [1] M.F. Budyka. Russ. Chem. Rev., 86, 181 (2017).
- [2] Ray, N., Basu, J. K., Shannigrahi, M., & Bagchi, S. (2005). Effect of electrolyte on ground and excited state properties of a ketocyanine dye in non-aqueous solvents. *Chemical Physics Letters*, 404(1), pp 63-68.
- [3] Balzani, v., & Scandola, F. (1991). *Supramolecular. Photochemistry*, Horwood: Chichester, United Kingdom.
- [4] Chao, M. S., Lu, H. H., Tsai, M. L., Ho, M. C., & Hsieh, T. H. (2008). A weak-link approach to the synthesis of copper (II)-based metallacycles using a flexible hemilabile 4, 7-diazadecanediamide ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(12), pp 1445-1447.
- [5] Chao, M. S., Lu, H. H., Tsai, M. L., Lin, C. M., & Wu, M. P. (2011). Reversible switching of Copper (II) complexes using a hemilabile N, N'-Bis( $\beta$ -carbamoyl ethyl)trans-1,2-diaminocyclohexane ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 14(4), pp 526-530.
- [6] Yamaki, S., Fukuda, Y., & Sone, K. (1982). On the thermochromism of a Cu(N)4-type copper(II) chelate, bis(1,5-diazacyclooctane)copper(II) nitrate. *Chemistry Letters*, 11(3), pp 269-270.

[7] Bamfield, P., & Michael, G. H. (2010). *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, (2nd Ed.).

[8] Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (4th Ed.). John Wiley & Sons, New York.

[9] Machura, B., Świtlicka, A., Mroziński, J., Kalińska, B., & Kruszynski, R. (2013). Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes. *Polyhedron*, 52, pp 1276-1286.