

تهیه کمپلکس تک هسته ای مس (II) حاوی لیگاندهای آمیدی و بررسی خواص هالوکرومیسم آن

لیلا رستمی^{۱*}

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

خلاصه

در این پژوهش، کمپلکس تک هسته‌ای مس (II) با فرمول کلی $[Cu(L)(H_2O)](ClO_4)_2$ 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 هالوکرومیسم کمپلکس با طیف‌سنجی جذب مرئی بررسی شد. کمپلکس با دارا بودن گروه‌های آمیدی نیمه‌فعال در حلال‌های آبی و تعدادی از حلال‌های آلی حل می‌شوند. و به دلیل طبیعت انعطاف‌پذیر و نیمه‌فعال گروه آمیدی با تغییر pH رفتار هالوکرومیک برگشت‌پذیر نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: کمپلکس تک هسته ای، کمپلکس مس. هالوکرومیسم، لیگاند نیمه فعال آمیدی

۱. مقدمه:

بدون شک جالب‌ترین جنبه شیمی کوئوردیناسیون، طیف گسترده‌ای از رنگ‌های کمپلکس‌های فلز واسطه است. رنگ برخی از ترکیبات با توجه به شرایط فیزیکی و یا شیمیایی محیط اطراف تغییر می‌کند که این پدیده‌های تغییر رنگ در پاسخ به محرک‌های "پدیده‌های کرومیک"^۱ نامیده می‌شوند که بر مبنای نوع محرک محیطی مسئول تغییر رنگ به پنج دسته اصلی تقسیم می‌شوند. سولواتو کرومیسم (حلال) ترموکرومیسم (دما) هالوکرومیسم (تغییرات pH) یونوکرومیسم (یون) فوتوکرومیسم (نور). [۲]. مواد

¹ Chromic

هالوکرومیسم با تغییرات pH محیط تغییر رنگ نشان می دهند. تغییر رنگ در اثر یک پیوند شیمیایی بین هیدروژن و یون هیدروکسید موجود در محلول رخ می دهد. انتقال پیوند در اتصال مولکول ها و تغییر سیستم الکترونی منجر به تغییر رنگ می گردد [۲-۳]. با توجه به خواص ویژه مواد هالوکرومیک از آن ها در مکان ها و یا شرایطی که تغییر در pH نیاز به مشاهده است، استفاده می گردد همینطور بعنوان شناساگر pH (اصطلاح کاغذ لیتموس) در تعیین اسیدیته محیط استفاده می شود. در حال حاضر حسگرهای pH بسیار مورد توجه اند. کمپلکس فلزات واسطه با لیگاندهای نیمه فعال آمیدی بدلیل وجود تعویض بین اکسیژن و نیتروژن گروه آمیدی با فلز، گزینه بسیار مناسبی برای بررسی رفتار هالوکرومیسم می باشند تغییرات طیفی در اثر ایزومراسیون لیگاند آمیدی با تغییر pH رخ می دهد، لیگاند نیمه فعال آمیدی می توانند به صورت M-O و M-N کوئوردینه شوند و یک رقابت بین اکسیژن و نیتروژن در اتصال به مرکز فلزی وجود دارد. مطالعات آن ها آشکار کرد که با افزایش pH محلول، پیوند ضعیف M-O شکسته و پیوند قوی تر M-N تشکیل می گردد [۴-۵]. این تعویض پویا ساختاری با تغییرات طیفی همراه است. سنتز آسان و بازده بالا در کنار آرایش برگشت پذیر ساختار مولکولی در حضور لیگاند نیمه فعال آمیدی این گونه را تبدیل به کلیدهای مولکولی بسیار مناسبی ساخته است.

۲-۱) تهیهی ترکیب

۲-۱-۱) روش تهیهی لیگاند L¹

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 (v/cm⁻¹ using KBr disk): 3320 (br. m, N-H str.), 2884 (m, -N-CH₂- str.), 1670 (s, C=O str.), 1433 (m, -C-N (Py), str.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 2.20 (br., 1H, -NH-); 2.42 (t, 2H, J = 6 Hz, -CH₂CH₂C(O)NH₂); 2.92 (t, 2H, J = 6 Hz, -CH₂C(O)NH₂); 3.91 (s, 2H, -CH₂-Py); 5.8 (s, 1H, -NH₂-); 7.58 (s, 1H, -NH₂-); 7.17 (t,d, J = 6.5 Hz, 1H, Py); 7.25 (s, 1H, Py); 7.66 (t,d, J = 6.5 Hz, 1H, Py); 8.55 (d, J = 5 Hz, 1H, Py).

زمانیکه یک قطره D₂O به نمونه اضافه گردید پیک ناحیه 2.2 ppm و 5.8 ppm ناپدید می شود.

¹³C NMR (100 MHz in CDCl₃), δ: 35.53, 45.03 (HNCH₂CH₂C(O)NH₂), 54.53 (-NH-CH₂-Py); 122.18, 122.37, 136.62, 149.35, 158.96 (Py-C), 175.22(-C(O)NH₂).

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

به محلولی از لیگاند (۰/۷۴ گرم، ۲ میلی مول) در متانول (۵ میلی لیتر) محلولی از $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ (۰/۷۴ گرم، ۲ میلی مول) در متانول (۱۵ میلی لیتر) به آرامی اضافه شد. مخلوط واکنش بمدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. رسوب بنفش رنگ به دست آمده جداسازی و جمع آوری شد و در فشار پایین خشک 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: ۷۰٪)

Select IR data (v/cm^{-1} using KBr disk): 3445 and 3349 (m, doublet, NH_2 str.), 3232 (m, N-H str.), 2926 (w, C-H str.) 1650 (s, C=O str.), 1580 (s, C-N str.), 1462 (s, NH bend.), 1089 (s, O- ClO_3 str.), 628 (s, O- ClO_3 bend.), 570 (w, Cu-O str.).

Anal. Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CuN}_3\text{O}_{10}$ (MW = 459.68 g mol^{-1}): C, 23.52; H, 3.29; N, 9.14% found C, 23.69; H, 3.05; N, 9.18

۲-۲) شناسایی ترکیبات

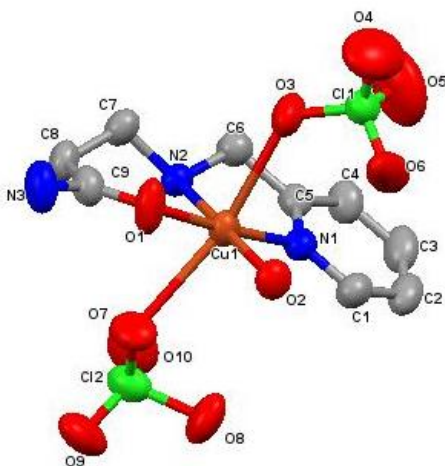
۲-۲-۱) بررسی طیفهای IR

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 L^1 بطور کامل در مقالات چاپ شده انجام شده است [۱۱]. این لیگاندها دارای گروههای عاملی مشخصی می باشند که شناسایی آنها را ممکن می کند. لیگاند بعلت دارا بودن گروه C=O دارای نوار ارتعاشی در 1700 cm^{-1} می باشد که با تشکیل حلقه کی لیت شش عضوی به ناحیه 1670 cm^{-1} جابه جا می گردد، کوئوردینه شدن لیگاند آمیدی به مرکز فلزی با دو نوار ظاهر شده در 550 cm^{-1} و 480 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کشش Cu-O و Cu-N قابل اثبات است [۱۲]. البته باید توجه داشت بدلیل تغییرات بزرگ تر 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 می گردد [۱۳].

۳-۲-۲) بررسی نتایج بلورشناسی کمپلکس $[Cu(L)(H_2O)](ClO_4)_2$

نمای ORTEP کمپلکس به همراه شماره گذاری اتمها در شکل ۱-۲ به تصویر کشیده شده است. اطلاعات مربوط به برخی از طول پیوندها و زوایا در جدول ۲-۲ آمده است بلورهایی مناسب این کمپلکس برای مطالعه بلورشناسی با روش استخراج در حلال استونیتریل و ضد حلال دی اتیل اتر در دمای اتاق بدست آمده است. این ترکیب در شبکه بلوری مونوکلینیک متبلور شده است و دارای گروه فضایی $P2(1)C$ می باشد. در این کمپلکس اتم مس محیط شش کوئوردینه با ساختار هشت وجهی را تجربه می کند که دو اتم نیتروژن لیگاند آمین و پیریدین به همراه دو اتم اکسیژن گروه آمیدی و مولکول آب در صفحه استوایی جای گرفته اند و اتم اکسیژن دو یون پرکلرات موقعیت محوری را اشغال کرده است. اتمهای واقع در پایه تقریباً در یک صفحه قرار دارند. میزان انحراف آنها از صفحه CuN_2O_2 برای اتمهای $N(1)$ ، $N(2)$ ، $O(1)$ و $O(2)$ به ترتیب 0.023 ، -0.034 ، -0.105 ، -0.115 و -0.37 آنگستروم می باشد. طول پیوند اطراف فلز مرکزی مس(II) در موقعیت محوری معمول است. در این کمپلکس دو یون پرکلرات در بالا و پایین صفحه مولکول و با فاصله $2.581(8) \text{ \AA}$ و $2.453(8) \text{ \AA}$ از طریق اتم اکسیژن کوئوردینه شده اند. این طول پیوندها نشان می دهد که نیروی نگه دارنده پرکلرات در کنار $Cu(II)$ ضعیف است و به راحتی با مداخله مولکول حلال از کره کوئوردیناسیون خارج می گردد. این مسئله می تواند منجر به بروز پدیده سولواتوکرومیسم گردد. لیگاند سه دندانه با ایجاد دو حلقه پنج و شش عضوی با اتم N,N و N,O و با زاویه $82.51(17)^\circ$ و $94.51(17)^\circ$ به فلز مرکزی متصل می شوند. حلقه کی لیت پنج عضوی پیچ خورده است. زاویه پیچ خوردگی $N(1)-C(5)-C(6)-N(2)$ برابر با $27.21(7)^\circ$ است.



شکل ۱-۲: نمای ORTEP کمپلکس $[Cu(L)H_2O](ClO_4)_2$

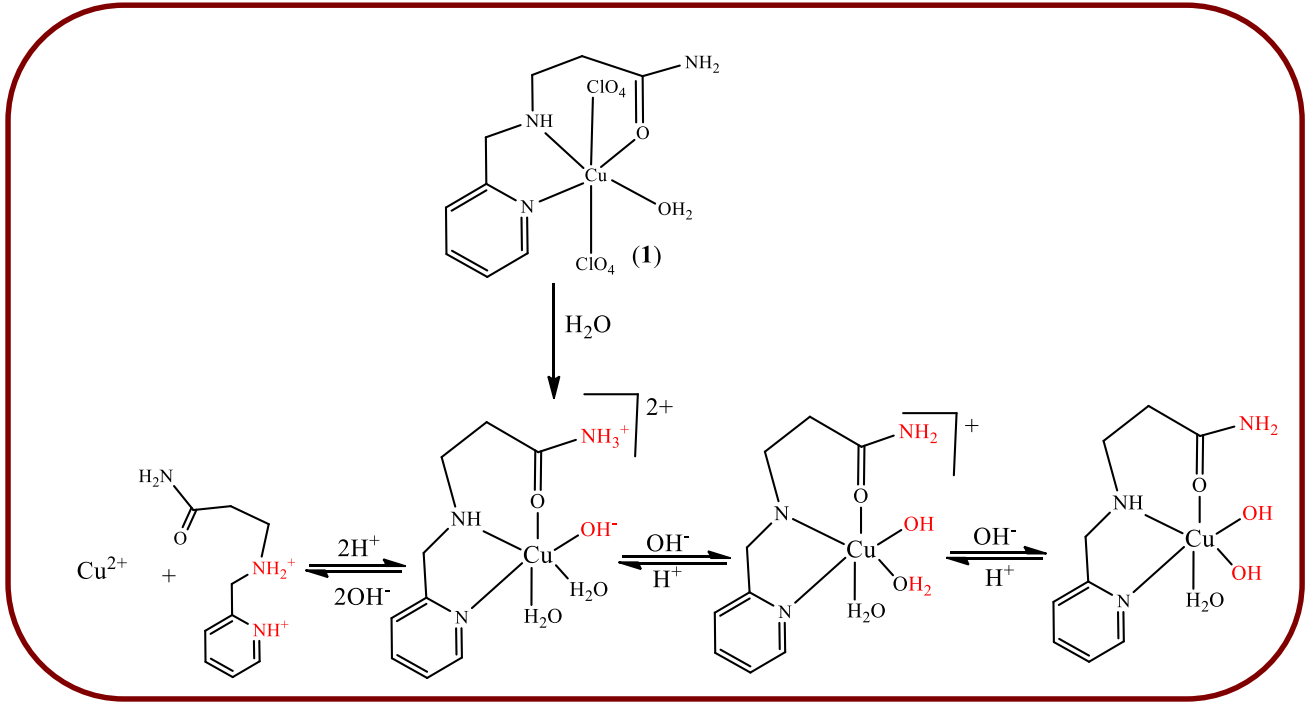
جدول ۲-۲ برخی از طول پیوندها و زوایای بدست آمده از بلورشناسی کمپلکس

طول پیوند(Å)		زاویه پیوند(°)	
Cu(1)-O(1)	1.931(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	175.79(19)
Cu(1)-O(2)	1.987(3)	O(1)-Cu(1)-O(2)	87.38(16)
Cu(1)-N(1)	1.979(4)	N(1)-Cu(1)-O(2)	95.65(17)
Cu(1)-N(2)	1.988(4)	O(1)-Cu(1)-N(2)	94.51(17)
Cu(1)-O(3)	2.453(8)	N(1)-Cu(1)-N(2)	82.51(17)
Cu(1)-O(7)	2.581(8)	O(2)-Cu(1)-N(2)	177.91(17)

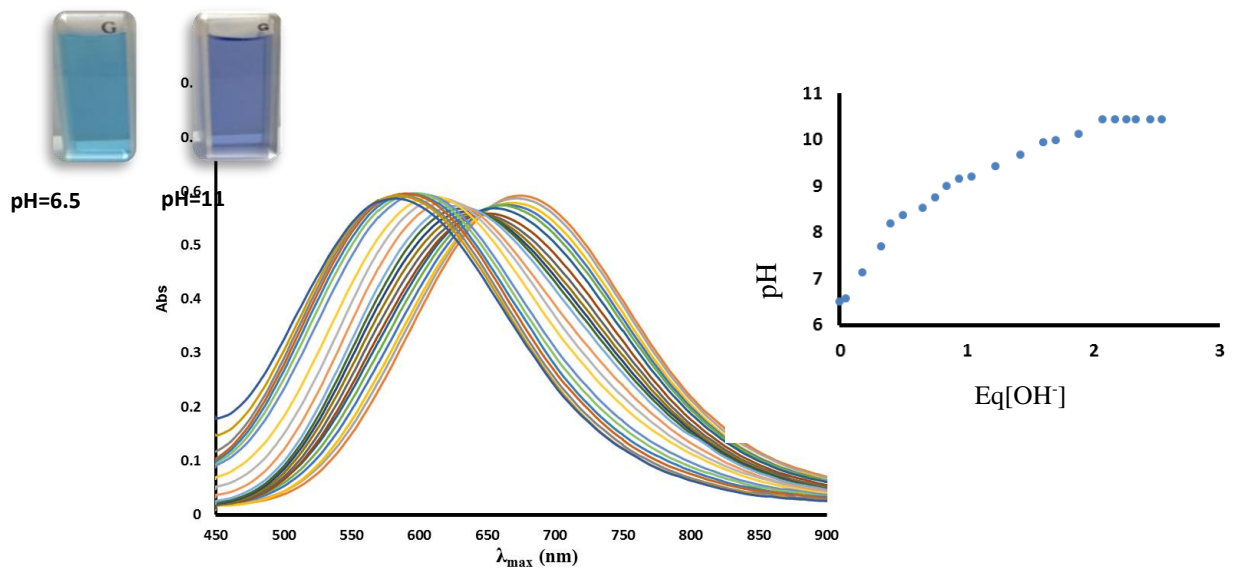
۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی رفتارها لوکرومیسم کمپلکس

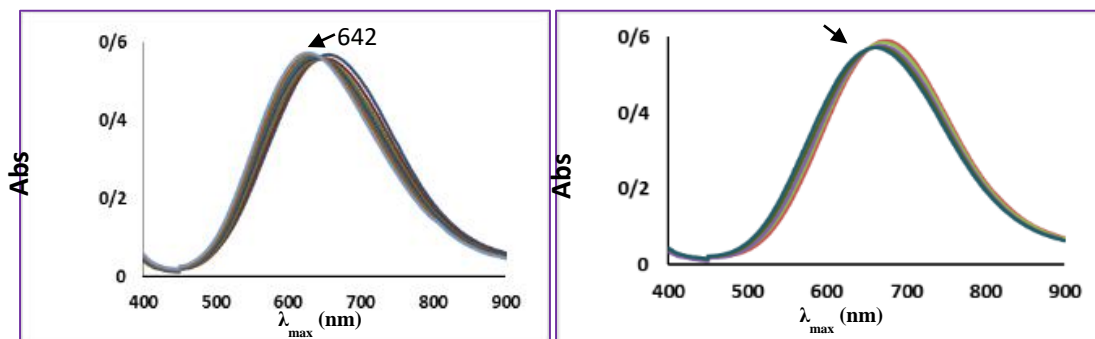
کمپلکس هالوکرومیک است و وابستگی آن به pH محیط با طیف مرئی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. تیتراسیون اسپکتروفوتومتریک در محلول آبی در غلظت ۰/۰۸ مولار برای کمپلکس انجام گردید. کمپلکس تغییر رنگ واضحی را در پاسخ به تغییر pH نشان دادند. طیف مرئی ثبت شده در pH= ۶/۵-۱۰ برای کمپلکس در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. با افزایش pH انتقالات d-d در ۶۷۷ نانومتری به ۵۸۱ نانومتر جابه‌جا می‌گردد و دو نقطه هم جذب در ۶۴۲ و ۶۵۴ نانومتر برای کمپلکس مشهود است. کمپلکس در محلول آبی هیدراته شده و بلافاصله هیدروژن از لیگاند آب به لیگاند آمیدی منتقل می‌شود. نقطه هم‌جذب اول مربوط به جدا شدن پروتون از لیگاند آمیدی و نقطه هم‌جذب دوم مربوطه جدا شدن پروتون از لیگاند آب کوردینه شده است که در شمای ۳-۱ نشان داده شده است.



شماى ۱-۳ تبدیل کمپلکس توسط اسید و باز در محلول آبی

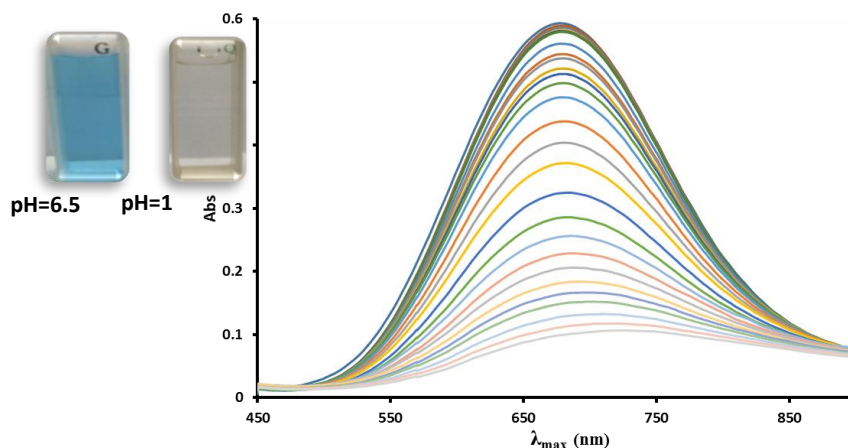


شکل ۱-۳: طیف مرئی وابسته به pH کمپلکس با افزودن سود ۰/۱ مولار در محلول آبی

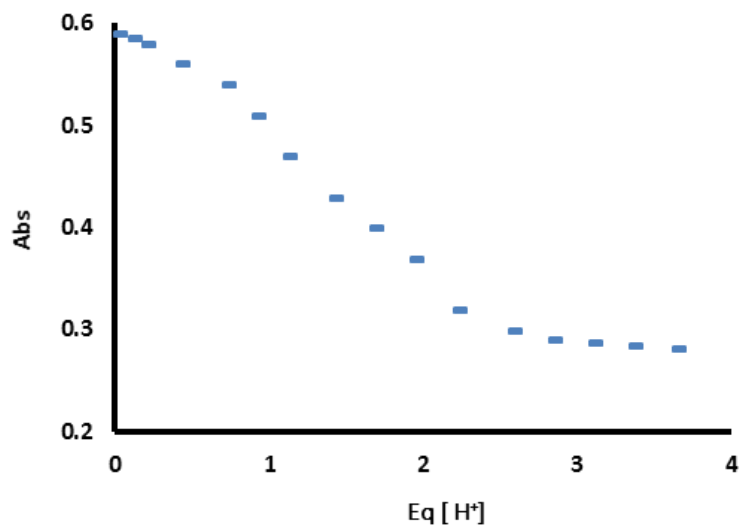


شکل ۳-۲: نقاط هم جذب بدست آمده از بررسی طیف مرئی کمپلکس ۱ با افزودن سود ۰/۱ مولار در محلول آبی

اضافه کردن اسید پرکلریک ۰/۱ مولار به محلول آبی کمپلکس حاصله رنگ آبی اولیه محلول را از بین برد. بی‌رنگ شدن محلول با جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بالاتر و کاهش در شدت انتقالات d-d ظاهر می‌گردد، این فرآیند برای کمپلکس برگشت پذیر است و رنگ آبی اولیه با افزایش pH برای کمپلکس به رنگ اولیه برمی‌گردد (شکل ۳-۳). تیتراسیون اسپکتروفوتومتریک کمپلکس با پرکلریک اسید نشان می‌دهد که بی‌رنگ شدن به ترتیب با صرف ۱۲ کی‌والان برای کمپلکس اتفاق می‌افتد علت این پدیده را می‌توان ناشی از پروتونه شدن گروه آمین و تشکیل لیگاند پروتونه شده و مس (II) پرکلرات باشد (شمای ۳-۱).



شکل ۳-۳: طیف مرئی وابسته به pH کمپلکس ۱ با افزودن پرکلریک اسید ۰/۱ مولار در محلول آبی



شکل ۳-۴: کاهش جذب در طول موج ۶۷۵ نانومتر توسط تیتراسیون کمپلکس با پرکلریک اسید ۰/۱ مولار

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 هشت وجهی انحراف یافته برای کمپلکس در اطراف مرکز فلزی مس (II) نشان می‌دهد. کمپلکس تک هسته‌ای در آب و حلال‌های مختلف حل می‌گردد. کمپلکس تغییرات طیفی قابل تشخیصی در محدوده‌ی pH اسیدی و بازی نشان می‌دهند. تغییر رنگ از آبی به بی‌رنگ در محلول اسیدی مشاهده می‌شود. علت این امر مربوط به پروتونه و جدا شدن لیگاند و تشکیل یون هیدرید مس (II) است و در محلول بازی، یونیزاسیون پروتون آمیدی و پس از آن جابه‌جایی Cu-O به Cu-N مسئول تغییر رنگ از آبی به بنفش می‌باشد. بنابراین این کمپلکس‌ها توانایی دارند که به عنوان حسگرهای شیمیایی برای نمونه‌برداری از تغییرات pH نمونه‌های زیستی استفاده شوند.

- [1] Gage, J. (1993). *Colour and Culture. Practice and Meaning from Antiquity to Abstraction*, Thames and Hudson, London, United Kingdom.
- [2] Golchoubian, H., Moayyedi, G., & Reisi, N. (2015). Halochromism, ionochromism, solvatochromism and density functional study of a synthesized copper(II) complex containing hemilabile amide derivative ligand. *Spectrochimica Acta Part A*, 138, pp913–924.
- [3] Golchoubian, H., & Rezaee, E. (2009). Substituent effect in the γ -position of acetylacetonate on the solvatochromic property of mixed-chelate copper(II) complexes consisting of diamine and acetylacetonate ligands. *Journal of Molecular Structure*, 929(1), pp154-158.
- [4] Bamfield, P., & Michael, G. H. (2010). *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, (2nd Ed.).
- [5] 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), pp269-270.
- [6] Balzani, v., & Scandola, F. (1991). *Supramolecular. Photochemistry*, Horwood: Chichester, United Kingdom.
- [7] Fabbri, L., Micheloni, M., & Paoletti, P. (1974). Continuous and discontinuous thermochromism of copper(II) and nickel(II) complexes with N,N-diethylethylenediamine. *Inorganic Chemistry*, 13(12), pp 3019-3021.
- [8] Spange, S., Reuter, A., & Linert, W. (1998). Cu(tmen)(acac)⁺ as an ultraviolet-visible spectroscopic probe for the surface hydrogen bond accepting ability of anions adsorbed to silica and chemically functionalized silicas. *Langmuir*, 14(13), pp 3479-3483.
- [9] Fukuda, Y., Kimura, H., & Sone, K. (1982). Studies on mixed chelates. XIII. Formation and electronic spectra of 5-coordinated mixed copper(II) chelates containing N-alkylated ethylenediamine, acetylacetonate, and halide anions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(12), pp 3738-3741
- [10] K. Miyamoto, M. Sakamoto, C. Tanaka, E. Horn, Y. Fukuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 78 (2005) pp 1061–1071.
- [11] Golchoubian, H., Heidarain, A., Rezaee, E., & Nicolò, F. (2014). Syntheses of dinuclear Copper(II) complexes containing of tertiary diamine and amido groups with hydroxo bridges; chromotropic properties. *Dyes and Pigments*, 104, pp 175-184.

[12] Raman, N., Esthar, S., & Thangaraj, C.A. (2004). A new Mannich base and its transition metal (II) complexes — Synthesis, structural characterization and electrochemical study. *Journal of Chemical Sciences*, 116(4), pp 209-213.

[13] Nakamoto, K., & Ohkaku, N. (1971). Metal isotope effect on metal-ligand vibrations. VI. Metal complexes of 8-hydroxyquinoline *Inorganic Chemistry*, 10(4), pp 798–805.