



روش جدید سنتز کمپلکس‌های رنگی فلزات واسطه با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه

مهرناز قراگوزلو

استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۸۹/۷/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

کمپلکس‌های رنگی مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با به‌کارگیری روشی جدید و ساده با استفاده از اسید آمینه L-لیزین سنتز شدند. شناسایی، مطالعات ساختاری و رنگ‌سنجی کمپلکس‌های سنتز شده با کمک تکنیک‌های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، رنگ‌سنجی، آنالیز حرارتی و طیف‌بینی‌های UV-Vis، FT-IR و انعکاسی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس مس (II)، ساختار پلیمری از زنجیره‌های زیگزاگ مانند یک بعدی دارد در حالی که در کمپلکس کبالت (II)، یون‌های کبالت دو موقعیت هشت وجهی متفاوت را اشغال کرده‌اند. لیگاند‌های دی‌پیکولینات در صفحات بلوری ab قرار گرفته‌اند و برهمکنش‌های π - π حلقه‌های پیریدینی موجب تشکیل شبکه‌های سه بعدی شده است. نتایج نشان می‌دهد که اسید آمینه در ساختار کمپلکس‌ها وارد نشده و کمک به تشکیل ساختارهای چند بعدی می‌کند. کمپلکس‌های رنگی سنتز شده به دلیل گروه‌های عاملی کربوکسیلات و بار کل کمپلکس‌ها دارای خواص رنگی مطلوب و انحلال‌پذیری بالا در آب و حلال‌های قطبی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های رنگی، دی‌پیکولینیک اسید، مس (II)، کبالت (II)، مطالعات ساختاری.

A New Method for Synthesis of Colored Transition Metal Complexes with Dipicolinic Acid Ligand Using Amino Acid

M. Gharagozlou

Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 04-05-2010

Accepted: 13-10-2010

Available online: 11-09-2011

Abstract

Copper(II) and cobalt(II) complexes with dipicolinic acid ligand have been synthesized by a novel and facile synthetic route using amino acid L-lysine. Characterization, structural and colorimetric studies of synthesized complexes were carried out by single-crystal X-ray diffraction, elemental analyses, colorimetric analysis, thermal analysis and FT-IR, UV-Vis and diffuse reflectance spectroscopies. Results showed that copper(II) complex, has the polymeric structure of one-dimensional (1D) zigzag chains, whereas in the cobalt(II) complex, cobalt ions occupied two different octahedral positions. Dipicolinic acid ligands lie approximately on ab crystal planes and π - π interactions of pyridine rings formed 3-D networks. Results showed that amino acid did not participate in the structure of complexes and assist the formation of multi dimensional structures. Synthesized colored complexes have favorite color properties and high solubility in water and polar solvents due to carboxylate functional groups and the total net charge of complexes. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 87-93 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Colored complexes, Dipicolinic acid, Copper(II), Cobalt(II), Structural studies.

۱- مقدمه

دی پیکولینیک اسید می‌تواند به طرق مختلف به یون‌های فلزی کوئوردینه شود. به همین دلیل مطالعه ساختاری کمپلکس‌های فلزی آن بسیار مورد توجه و حائز اهمیت است. به طور معمول به وسیله ایجاد پل‌های کربوکسیلی بین مراکز فلزی کمپلکس‌های دیمری و یا پلیمری به وجود می‌آورد اما این توانایی را نیز دارد که به وسیله دو اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن خود به صورت سه دنداننه تنها به یک یون فلزی کوئوردینه شود [۱۲-۱۰ و ۸].

کمپلکس‌های فلزی با دی پیکولینیک اسید به روش‌های واکنش هیدروترمال در حضور ایمیدازول [۱۳]، رسوب‌دهی مستقیم نمک فلزی با لیگاند دی پیکولینیک اسید [۱۴]، واکنش هیدروترمال در حضور فسفریک اسید [۱۵] و سل ژل [۱۶] تهیه شده‌اند. تاکنون گزارشی از استفاده از اسیدهای آمینه در سنتز کمپلکس‌های دوتایی با دی پیکولینیک اسید نشده است. اسیدهای آمینه متشکل از یک کربن نامتقارن که با چهار گروه مختلف کربوکسیل، هیدروژن، آمین و یک زنجیره کربنی پیوند برقرار می‌کنند. در نتیجه وجود گروه‌های عاملی مذکور باعث می‌شود تا اسیدهای آمینه قادر به شرکت در واکنش‌های شیمیایی و تنظیم pH واکنش‌ها شوند.

در این مقاله، روش جدید سنتز کمپلکس‌های فلزی از مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه L-لیزین گزارش شده است. همچنین مطالعات ساختاری و رنگ‌سنجی کمپلکس‌های فلزی سنتز شده با کمک تکنیک‌های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، طیف‌بینی‌های IR و UV-Vis، آنالیز رنگ‌سنجی (پارامترهای رنگی $L^* a^* b^*$)، طیف‌بینی انعکاسی و آنالیز حرارتی انجام شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تمام واکنشگرهای مورد استفاده، دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک می‌باشند. در تمام موارد از آب مقطر دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- روش کار

برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو X تک بلور مدل Bruker SMART 1000 CCD با تابش Mo K α استفاده شد. دستگاه آنالیز عنصری Perkin-Elmer 2004، دستگاه طیف‌بینی زیر قرمز Perkin-Elmer 343، دستگاه طیف‌بینی الکترونی CARY 100 Bio، دستگاه آنالیز حرارتی VARIAN UV-Vis و دستگاه آنالیز حرارتی Pyris مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های FTIR با دستگاه Perkin Elmer Spectrum One spectrophotometer و قرص KBr تهیه شد. آنالیز رنگ سنجی به منظور اندازه‌گیری پارامترهای رنگی $L^* a^* b^*$ با روش رنگ‌سنجی $L^* a^* b^*$ و نیز طیف انعکاسی با استفاده از

کمپلکس‌های فلزات واسطه یکی از بزرگترین گروه‌های مواد رنگی هستند که بسیار مورد توجه بوده و برخی از آن‌ها می‌توانند به عنوان رنگزاهای کمپلکس فلزی که یک یا چند اتم فلزی مانند کروم (II)، مس (II) و کبالت (II) با ترکیب رنگزا به عنوان لیگاند تشکیل کمپلکس می‌دهند مورد استفاده قرار گیرند. معمولاً این ترکیبات نسبت به رنگزاهای غیر فلزی دارای ویژگی‌های ثابت در رطوبت و نور می‌باشند. به لحاظ ساختاری، در کمپلکس‌های فلزی برهمکنش‌های غیر کووالانسی بین مولکولی که شامل برهمکنش‌های به نسبت ضعیف غیر کووالانسی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای آبگریزی، نیروهای واندروالس، برهمکنش‌های π - π و اثرهای الکتروستاتیک به منظور تجمع مولکول‌ها است در خواص رنگی و ماهیت شیمیایی کمپلکس‌های فلزی تاثیر بسزایی دارد [۱].

ساختارهای ابرمولکولی کمپلکس‌های فلزی که از برهمکنش‌های غیر کووالانسی بین مولکولی حاصل می‌شود، ویژگی‌های جدیدی به این ترکیبات می‌دهد که در یک مولکول واحد دیده نمی‌شوند. از آن جمله می‌توان به ویژگی‌های مغناطیسی، پاسخ‌دهی به نور، انتقال‌ات نوری، فعالیت کاتالیستی و ... اشاره کرد. وجود این ویژگی‌ها سبب کاربردهای وسیع این ترکیبات به عنوان حسگرهای پیشرفته ضایعات رادیو اکتیو، ابزارهای ذخیره اطلاعات و کاتالیزورهای مفید در فرآیندهای صنعتی شده است [۲].

بسیاری از ساختارهای ابرمولکولی مفید، کمپلکس‌های فلزی یک یا چند هسته‌ای هستند که از واکنش لیگاندهای آلی به ویژه لیگاندهای آروماتیکی که دارای گروه‌های کربوکسیلیک هستند و یون‌های فلزات واسطه حاصل شده‌اند [۳]. در این میان دی پیکولینیک اسید که به اختصار با H₂pydc نمایش داده می‌شود، به دلیل داشتن ساختاری مسطح و سخت و همچنین توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی از طریق اتم‌های اکسیژن گروه‌های کربوکسیل یکی از مناسب ترین لیگاندهای آروماتیکی چند کربوکسیله به شمار می‌آید [۴].

دی پیکولینیک اسید برای اولین بار در سال ۱۹۳۶ در سیستم‌های بیولوژیکی شناخته شد [۵]. امروزه مشخص شده است که این اسید در بسیاری از ترکیب‌های طبیعی به عنوان یک محصول تجزیه اکسایشی از ویتامین‌ها، کوآنزیم‌ها و الکلونئیدها و هم چنین به عنوان بخشی از فولویک اسیدها وجود دارد [۶-۸]. کمپلکس‌های فلزی با دی پیکولینیک اسید به دلیل وجود کاربردهای متنوع و متعدد در زمینه‌هایی مانند کاتالیزورها، خواص غیرخطی نوری مواد رنگی، شیمی محلول، پایدارکننده حالت‌های اکسایش غیر معمول یون‌های فلزی و آنالیزهای شیمیایی یون‌های فلزی نظیر آهن در غلظت‌های بسیار کم، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷-۱۰].

بعدی و در نتیجه خواص رنگی مطلوب را ایجاد کند. افزون بر این، توانایی L-لیزین در تشکیل پیوند هیدروژنی به ایجاد ساختارهای چند بعدی و توسعه یافته الکترونی کمک می کند.

۱-۳- مطالعات ساختار بلوری کمپلکس ها

داده های بلوری هر دو کمپلکس (۱) و (۲) در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه های پیوندی آنها در جدول ۲ آورده شده است. در کمپلکس (۱) هر یون مس (II) شش کوئوردینه بوده و در محیط هشت وجهی واپیچیده با هسته $CuNO_3$ ، شامل دو اتم اکسیژن [O(1)، O(3)] و یک اتم نیتروژن [N(1)] از یک آنیون دی پیکولینات، یک اتم اکسیژن [O(3A)] از لیگاند مجاور و دو اتم اکسیژن [O(5)، O(6)] از مولکول های آب کوئوردینه شده، قرار گرفته است. هر اتم مس با دو اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن از یک آنیون دی پیکولینات و یک اتم اکسیژن مولکول آب [O(5)] به طور تقریبی در یک صفحه قرار گرفته اند. هر آنیون دی پیکولینات به دو یون مس (II) متصل شده است.

جدول ۱: داده های بلوری کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$

| کد شناسایی | کمپلکس (۱) | کمپلکس (۲) |
|----------------------------------|----------------|-----------------------------|
| فرمول ساده | $C_7H_7CuNO_6$ | $C_{14}H_{10}Co_2N_2O_{15}$ |
| وزن فرمولی | ۲۶۴٫۶۸ | ۵۶۴٫۱۰ |
| دما (کلوین) | ۲۹۳ | ۲۹۳ |
| سیستم بلوری | مونوکلینیک | مونوکلینیک |
| گروه فضایی | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| ابعاد سلول واحد (\AA) | | |
| a | ۷٫۲۲۲۳(۱۹) | ۸٫۳۸۳۰(۱۷) |
| b | ۱۹٫۰۶۴(۱۵) | ۲۷٫۳۵۶(۶) |
| c | ۶٫۴۳۵۸(۱۷) | ۹٫۶۲۰۱(۱۹) |
| A | ۹۰٫۰۰ | ۹۰٫۰۰ |
| β | ۱۰۷٫۱۱۰(۴) | ۹۸٫۳۰(۳) |
| Γ | ۹۰٫۰۰ | ۹۰٫۰۰ |
| حجم (\AA^3) | ۸۴۶٫۹(۴)۰۴ | ۲۱۸۳٫۰(۸)۰۴ |
| ابعاد بلور (mm^3) | ۰٫۱۰×۰٫۱۴×۰٫۲۲ | ۰٫۱۷×۰٫۲۳×۰٫۳۹ |
| خوبی پردازش | ۱٫۱۰۳ | - |
| شاخص نهایی R | ۰٫۰۲۴۸ | ۰٫۰۴۴۳ |
| شاخص R (تمام داده ها) | ۰٫۰۵۹۷ | ۰٫۱۳۵۲ |

دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل CE7000A در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm انجام شد.

۱-۲- سنتز کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$

مخلوطی از محلول های آبی دی پیکولینیک اسید (۱ میلی مول، ۱۶۷ میلی گرم) و L-لیزین (۱ میلی مول، ۱۶۴ میلی گرم) تهیه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۰٫۵ میلی مول (۱۲۰ میلی گرم) نمک نیترات مس (II) ۳ آبه به محلول شفاف فوق افزوده شد. هم زدن محلول به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. پس از گذشت یک هفته بلورهای آبی رنگ و مستطیلی شکل که مناسب برای بلورشناسی و مطالعات ساختاری بودند، به دست آمدند. داده های آنالیز عنصری به دست آمده (بر حسب درصد) برای این کمپلکس با فرمول تجربی $C_7H_7CuNO_6$ به شرح زیر است:

داده های تئوری (%): عبارتند از $N: 5,28; H: 2,64; C: 31,69$.

داده های تجربی (%): عبارتند از $N: 5,35; H: 2,39; C: 31,81$.

۲-۲- سنتز کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$

کمپلکس (۲) مشابه با کمپلکس (۱) و با استفاده از دی پیکولینیک اسید (۱ میلی مول، ۱۶۷ میلی گرم)، L-لیزین (۱ میلی مول، ۱۶۴ میلی گرم) و نمک نیترات کبالت (II) ۶ آبه (۰٫۵ میلی مول، ۱۴۵ میلی گرم) تهیه شد. بعد از گذشت سه روز بلورهای بنفش رنگ و مستطیلی شکل که مناسب برای بلورشناسی و مطالعات ساختاری بودند، به دست آمدند. داده های آنالیز عنصری به دست آمده (بر حسب درصد) برای این کمپلکس با فرمول تجربی $C_{14}H_{10}Co_2N_2O_{15}$ به شرح زیر است:

داده های تئوری (%): عبارتند از $N: 4,96; H: 1,77; C: 29,65$.

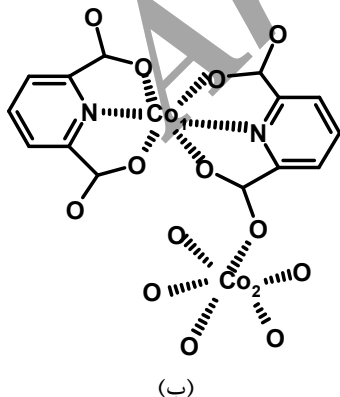
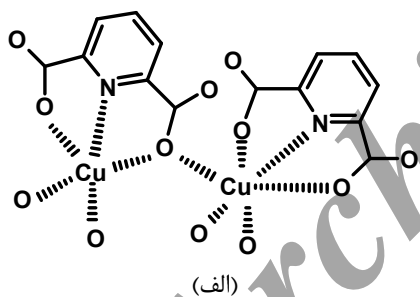
داده های تجربی (%): عبارتند از $N: 5,05; H: 12,82; C: 29,80$.

۳- نتایج و بحث

در این تحقیق به کمک روشی ساده، جدید و در شرایطی ملایم کمپلکس های (۱) و (۲) با استفاده از لیگاند دی پیکولینیک اسید، اسید آمینه L-لیزین و نمک نیترات فلزی سنتز شدند. L-لیزین نقش مهمی را در سنتز کمپلکس های مورد نظر ایفا می کند چرا که به دلیل دارا بودن یک گروه عاملی آمین اضافه در تشکیل پیوندهای هیدروژنی و نیز تنظیم pH محیط واکنش به سمت قلیایی موثر بوده و به این ترتیب شرایط را برای دپروتونه شدن دی پیکولینیک اسید فراهم می کند. به همین خاطر لیگاند آنیونی می تواند به راحتی از طریق پلزدن گروه های کربوکسیل بین یون های فلزی ساختارهای چند

جدول ۲: برخی از طول پیوندها (Å) و زاویه‌های پیوندی (°) کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$.

| زاویه پیوند (°) | | طول پیوند (Å) | |
|-----------------|------------|---------------|------------|
| N1—Cu1—O1 | ۸۰٫۳۸(۷) | Cu1—O5 | ۱٫۹۴۳۱(۱۵) |
| N1—Cu1—O3 | ۸۰٫۲۸(۷) | Cu1—O3A | ۲٫۴۳۳۷(۱۵) |
| O1—Cu1—O3 | ۱۶۰٫۵۴(۶) | O3—C7 | ۱٫۲۸۰(۳) |
| O5—Cu1—O6 | ۸۸٫۳۰(۶) | Cu1—N1 | ۱٫۸۹۷۹(۱۸) |
| N1—Cu1—O5 | ۱۷۴٫۷۵(۷) | Cu1—O1 | ۲٫۰۴۴۰(۱۶) |
| O5—Cu1—O1 | ۹۵٫۶۱(۶) | Cu1—O6 | ۲٫۴۰۶۲(۱۷) |
| O5—Cu1—O3 | ۱۰۳٫۸۳(۶) | | |
| N1—Cu1—O6 | ۹۵٫۰۴(۷) | | |
| کمپلکس (۱) | | | |
| O4—Co1—O2 | ۱۵۰٫۲۷(۱۵) | Co1—O6 | ۲٫۲۱۷۰(۴) |
| N1—Co1—O8 | ۱۱۱٫۹۷(۱۶) | Co2—O9 | ۲٫۰۶۸۱(۴) |
| N2—Co1—O8 | ۷۵٫۸۰(۱۵) | Co2—O5 | ۱٫۰۸۸(۴) |
| O4—Co1—O8 | ۸۵٫۶۳(۱۷) | Co1—N1 | ۲٫۰۱۴۰(۴) |
| N1—Co1—O4 | ۷۶٫۶۰(۱۶) | Co1—N2 | ۲٫۰۲۱۰(۴) |
| N2—Co1—O4 | ۱۰۴٫۹۱(۱۶) | Co1—O4 | ۲٫۱۱۸۱(۴) |
| N1—Co1—O2 | ۷۵٫۷۶(۱۵) | | |
| N2—Co1—O2 | ۱۰۳٫۹۶(۱۵) | | |
| کمپلکس (۲) | | | |

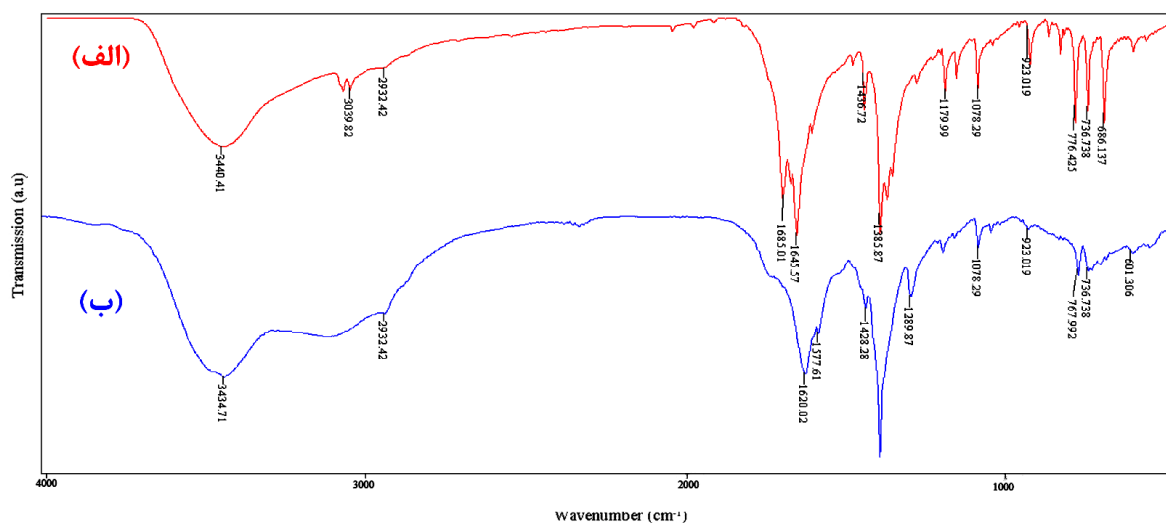


شکل ۱: ساختار شیمیایی بر اساس داده‌های بلوری (الف) کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ و (ب) کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$.

یک اتصال به صورت لیگاند سه دندانه [O(1), O(3), N(1)] و دیگری از طریق یک اتم اکسیژن μ_2 [O(3)]. اتم‌های اکسیژن O(2) و O(4) کوئوردینه نشده‌اند. ساختار این کمپلکس شامل زنجیره‌های زیگزاگ مانند یک بعدی است که با محور c موازی می‌باشد. دو اتم مس مجاور از طریق اتم اکسیژن μ_2 با طول پیوند 3.870 \AA به یکدیگر متصل شده‌اند. وجود پیوندهای هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن مولکول‌های آب کوئوردینه شده از یک زنجیره و اتم‌های اکسیژن کوئوردینه نشده در زنجیره مجاور موجب تشکیل صفحات دو بعدی شده است.

در کمپلکس (۲)، یون‌های کبالت دو موقعیت متفاوت را اشغال کرده‌اند. کبالت (۱) از طریق دو اتم نیتروژن [N(1), N(2)] و چهار اتم اکسیژن [O(2), O(4), O(8), O(9)] به دو لیگاند دی‌پیکولینات کوئوردینه شده است. کبالت (۲) در مرکز وارونگی بلور قرار گرفته است. کوئوردیناسیون چند وجهی آن به وسیله یک مولکول آب و مولکول‌های دیگری که از نظر تقارنی با این مولکول در ارتباط هستند ایجاد شده است. لیگاندهای دی‌پیکولینات در صفحات ab قرار گرفته‌اند و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های پیریدینی موجب تشکیل شبکه‌های سه بعدی شده است. در این کمپلکس نیز برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی مشاهده می‌شوند.

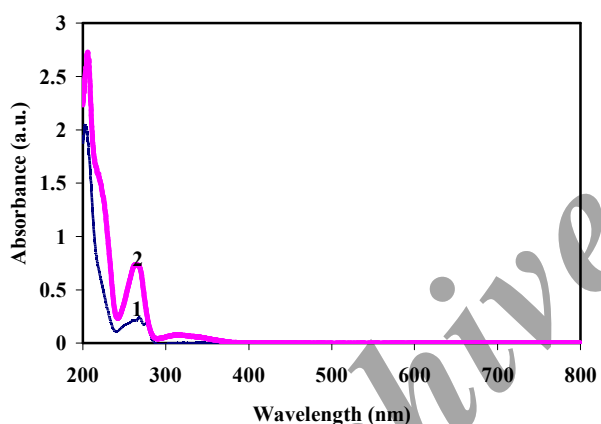
در شکل ۱ ساختار شیمیایی کمپلکس‌ها بر اساس داده‌های بلوری آورده شده است.



شکل ۲: طیف IR (الف) کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ و (ب) کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$.

۲-۲- بررسی طیف‌های IR

طیف IR کمپلکس‌های (۱) و (۲) در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف IR کمپلکس (۱)، دو پیک قوی در ناحیه 1685 cm^{-1} و 1645 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیل تعلق دارند. پیک‌های مشابه برای کمپلکس (۲) در فرکانس‌های 1620 cm^{-1} و 1577 cm^{-1} دیده می‌شوند. عدم وجود پیکی قوی در 1700 cm^{-1} در هر دو طیف نشان دهنده آن است که تمامی لیگاندهای موجود در ساختار این دو کمپلکس به صورت دپروتونه شده هستند. پیک پهنی که در طیف کمپلکس (۱) در 3440 cm^{-1} و در طیف کمپلکس (۲) در 3434 cm^{-1} دیده می‌شود مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب کوئوردینه شده است [۱۷]. نتایج به دست آمده با ساختار (۱) و (۲) مطابقت دارند.



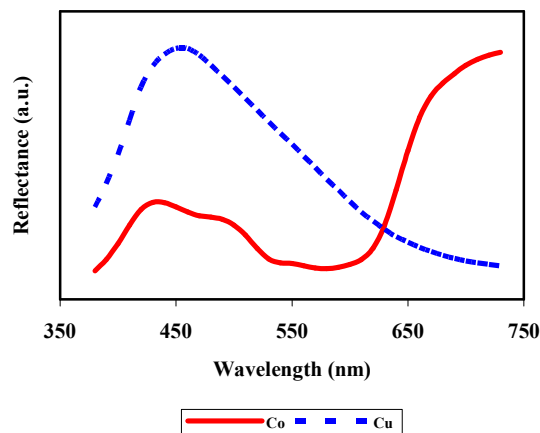
شکل ۳: طیف UV-Vis کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ و کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$.

۴-۳- آنالیز حرارتی

رفتار حرارتی کمپلکس‌های سنتز شده مطالعه شد و منحنی‌های TGA، DTG و DTA دو کمپلکس (۱) و (۲) در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌ها، تجزیه حرارتی دو کمپلکس طی دو مرحله صورت می‌گیرد. بر طبق منحنی DTA اولین مرحله در کمپلکس (۱)، فرآیندی گرماگیر است که با توجه به منحنی‌های TGA و DTG در محدوده دمایی $170\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ، متمرکز در $181\text{ }^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد. این کاهش وزن به دلیل از دست دادن مولکول‌های آب کوئوردینه شده رخ می‌دهد. ترکیب دهیدراته شده تا دمای $250\text{ }^\circ\text{C}$ پایدار است و در این دما مرحله دوم تجزیه حرارتی که فرآیندی گرماگیر است با از دست دادن مولکول‌های لیگاند دی‌پیکولینات شروع می‌شود.

۳-۳- بررسی طیف‌های UV-Vis

طیف‌های UV-Vis به دست آمده از کمپلکس‌های (۱) و (۲)، در حلال آب و با غلظت 10^{-4} مولار، در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف جذبی کمپلکس (۱)، دو بیشینه جذب در 268 nm و 202 nm دیده می‌شود که به انتقالات الکترونی d-d تعلق دارد. اگر چه برای یون مس (II) با آرایش الکترونی d^9 تنها یک انتقال قابل پیش بینی است (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) اما به دلیل وجود اثر یان-تلر پیک کوچکی هم در کنار پیک اصلی ظاهر می‌شود. در طیف جذبی کمپلکس (۲) نیز دو پیک جذبی مشاهده شده در 263 nm و 205 nm به ترتیب به انتقالات ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(p)$ و ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{2g}$ الکترونی d^7 یون کبالت (II) هستند، نسبت داده می‌شود [۱۱].



شکل ۵: طیف انعکاسی کمپلکس (۱)، $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)، $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Co}(2,6\text{-pydc})_2]$.

۳-۵- آزمون رنگ‌سنجی

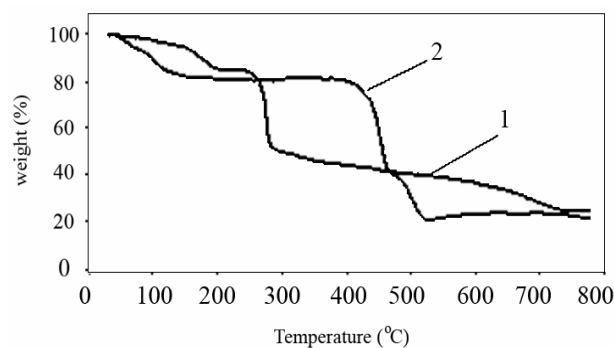
مقادیر پارامترهای رنگی L^* ، a^* ، b^* آزمون رنگ‌سنجی و نیز طیف انعکاسی کمپلکس‌های سنتز شده به دست آمد. به منظور اندازه‌گیری پارامترهای رنگی با منبع نوری D65 به روش رنگ‌سنجی L^* ، a^* ، b^* و L^* ، a^* ، b^* به دست آمد که در جدول ۳ آورده شده است. در این روش L^* محور روشنایی از سیاه (+) تا سفید (۱۰۰)، a^* محور سبز (-) قرمز (+) و b^* محور آبی (-) زرد (+) است. نتایج نشان می‌دهد کمپلکس (۱) دارای روشنایی بیشتری از کمپلکس (۲) می‌باشد. در کمپلکس (۱) مقادیر a^* و b^* منفی بوده در حالی که در کمپلکس (۲) مقدار مثبت a^* و مقدار منفی b^* دارد. همچنین طیف انعکاسی کمپلکس‌ها در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده محدوده رنگ آبی برای کمپلکس (۱) و رنگ بنفش برای کمپلکس (۲) است.

جدول ۳: پارامترهای رنگی کمپلکس (۱)، $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)، $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Co}(2,6\text{-pydc})_2]$.

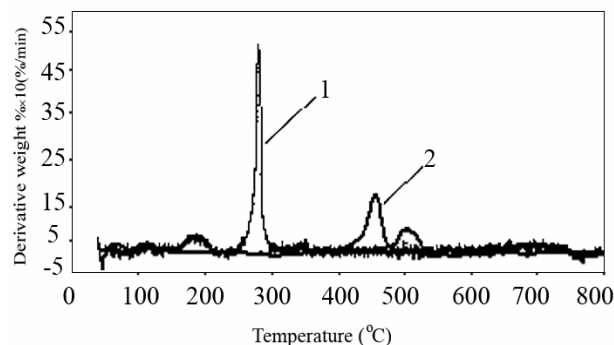
| L* | a* | b* | ترکیب |
|--------|--------|--------|---|
| +۶۶,۴۱ | -۱۲,۶۸ | -۲۴,۶۰ | $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ |
| +۴۰,۱۲ | +۱۸,۴۳ | -۲۲,۸۱ | $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Co}(2,6\text{-pydc})_2]$ |

۴- نتیجه‌گیری

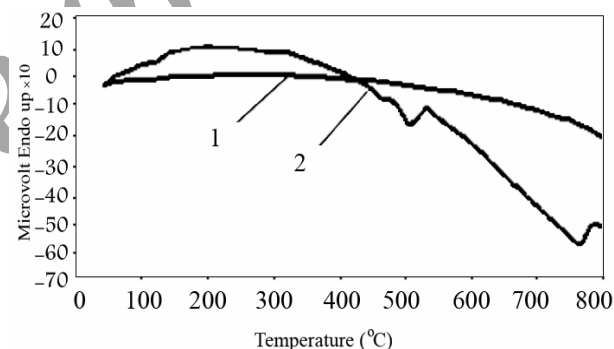
در این مقاله، روش جدید سنتز کمپلکس‌های رنگی از مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه L-لیزین گزارش شد. شناسایی و مطالعات ساختاری و رنگ‌سنجی کمپلکس‌های فلزی سنتز شده با کمک تکنیک‌های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، طیف‌بینی‌های IR و UV-Vis، آزمون رنگ‌سنجی،



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴: منحنی‌های TGA (الف)، DTG (ب) و DTA (ج) کمپلکس‌های (۱) و (۲).

ترکیب باقی‌مانده در دماهای بالاتر از 295°C به شکل پایدار و بدون تغییر وزن باقی می‌ماند. در کمپلکس (۲)، اولین کاهش وزن طی فرآیند گرمایش در دمای 140°C رخ می‌دهد. این کاهش وزن ناشی از خارج شدن مولکول‌های آب کوئوردینه شده است. ترکیب آب از دست داده شده تا دمای 400°C پایدار است و در این دما مرحله دوم تجزیه حرارتی که باز هم فرآیند گرمایش است با از دست دادن مولکول‌های لیگاند دی‌پیکولینات شروع می‌شود. ترکیب باقی‌مانده در دماهای بالاتر از 530°C به شکل پایدار و بدون تغییر وزن باقی می‌ماند [۱۸].

راحتی از طریق پل زدن گروه‌های کربوکسیل بین یون‌های فلزی ساختارهای آروماتیک چندبعدی را ایجاد کند که پیوندهای هیدروژنی در تشکیل و پایداری این ساختارها نقش بسیار مهمی دارند.

تشکر و قدردانی

این پروژه از محل اعتبار پژوهش و نوآوری بنیاد ملی نخبگان به پژوهشگران نخبه انجام شده است و از حمایت بنیاد ملی نخبگان تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از پشتیبانی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ نیز قدردانی می‌شود.

طیف‌بینی انعکاسی و آنالیز حرارتی انجام شد. اسید آمینه L- لیزین به دلیل وجود گروه‌های عاملی مناسب می‌تواند باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی و نیز تنظیم pH محیط واکنش برای کوئوردینه شدن آنیون pydc^{2-} به یون‌های فلزی به منظور سنتز ساختارهای چند بعدی کمپلکس‌ها شود. کمپلکس‌های سنتز شده دارای انحلال پذیری بالا در آب و حلال‌های قطبی که ناشی از گروه‌های عاملی کربوکسیلات و بار کل کمپلکس‌ها است، می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از اسید آمینه L- لیزین مانع از تشکیل کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای می‌شود چرا که در چنین شرایطی لیگاند آنیونی دی‌پیکولینات می‌تواند به

۵- مراجع

1. K. Y. Choi, H. Ryu, Y. M. Lim, N. D. Sung, U. S. Shin, M. Suh, Self-assembly of one-dimensional coordination polymer from nickel(II) macrocyclic complex and 2,6-pyridinedicarboxylate ligand. *Inorg. Chem. Comm.* 6(2003), 412-415.
2. S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj, Metal-organic framework structures of Cu(II) with pyridine-2,6-dicarboxylate and different spacers: Identification of a metal bound acyclic water tetramer. *Cryst. Eng. Comm.* 6(2004), 250-256.
3. Y. Y. Xu, J. G. Lin, J. Yao, S. Gao, H. Z. Zhu, Q. J. Meng, Preparation, crystal structure and properties of two novel metal-organic frameworks assembled from pyridine-3,5-dicarboxylic acid N-oxide. *Inorg. Chem. Comm.* 11(2008), 1422-1425.
4. A. T. Colak, F. Colak, O. Z. Yesilel, O. Buyukgungor, Synthesis, spectroscopic, thermal, voltammetric studies and biological activity of crystalline complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 8-hydroxyquinoline. *J. Mol. Struct.* 936(2009), 67-74.
5. J. R. H. Xie, V. H. Smith Jr, R. E. Allen, Spectroscopic properties of dipicolinic acid and its dianion. *Chem. Phys.* 322(2006), 254-268.
6. M. V. Kirillova, M. F. C. G. Da Silva, A. M. Kirillov, J. J. R. F. Da Silva, A. J. L. Pombeiro, 3D hydrogen bonded heteronuclear Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} and Zn^{II} aqua complexes derived from dipicolinic acid. *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 506-512.
7. Z. Vargova, V. Zeleoaq, I. Cisaova, K. Gyoryova, Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acids with their crystal structures. *Thermochim. Acta.* 423(2004), 149-157.
8. D. C. Crans, A. M. Trujillo, S. Bonetti, C. D. Rithner, B. Baruah, N. E. Levinger, Penetration of negatively charged lipid interfaces by the doubly deprotonated dipicolinate. *J. Org. Chem.* 73(2008), 9633-9640.
9. I. Ucar, A. Bulut, A. Karadag, C. Kazak, Cobalt dipicolinate complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies. *J. Mol. Struct.* 837(2007), 38-42.
10. H. Park, A. J. Lough, J. C. Kim, M. H. Jeong, Y. S. Kang, Different coordination modes of Hdipic and dipic ligands to nickel(II) ions in a same environment (dipic = 2,6 pyridinedicarboxylate, dipicolinate). *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 2819-2823.
11. A. K. Singh, R. Mukherjee, Synthesis and crystal structure of a copper(II) complex of deprotonated N,N'-bis(2-pyridinecarboxamide)-2,2'-biphenyl: Comparative redox study of CuN4 pyridine amide complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 3456-3461.
12. L. Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, M. E. Godzala, L. D. Austin, G. R. Willsky, Cobalt(II) and Cobalt(III) dipicolinate complexes: Solid state, solution, and in vivo insulin-like properties. *Inorg. Chem.* 41(2002), 4859-4871.
13. C. Xie, Z. Zhang, X. Wang, X. Liu, G. Shen, R. Wang, D. Shen, The synthesis and structure of a novel 1D copper(II) weak coordination polymer with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *J. Coord. Chem.* 57(2004), 1173-1178.
14. L. Ying, Z. Xian-Xi, D. Jian-Min, W. Da-Qi, L. Da-Cheng, Z. Shu-Guang, Synthesis and crystal structure of a novel zinc complex $[\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{HDPa})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chinese J. Struct. Chem.* 25(2006), 95-99.
15. L. Yu-Cang, H. Mao-Chun, C. Rong, W. Jia-Bao, Hydrothermal synthesis and structure characterization of compound $\text{Zn}(\text{Hpydc})_2(\text{H}_2\text{O})$ (pydc=pyridine-2,5-dicarboxylate). *Chinese J. Struct. Chem.* 20(2001), 455-458.
16. E. Altin, R. Kirchmaier, A. Lentz, Crystal structure of (2-aminopyrimidine)-(pyridine 2,6-dicarboxylato)-copper(II) trihydrate, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr. NCS.* 219(2004), 35-36.
17. X. Hu, Y. Li, Y. Wang, W. Du, J. Guo, Synthesis, spectroscopic properties, and structures of copper(II) and manganese(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline. *J. Coord. Chem.* 62(2009), 3438-3445.
18. H. Park, A. J. Lough, J. C. Kim, M. H. Jeong, Y. S. Kang, Different coordination modes of Hdipic and dipic ligands to nickel(II) ions in a same environment (dipic = 2,6 pyridinedicarboxylate, dipicolinate). *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 2819-2823.