



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۳  
زمستان ۱۳۹۱، صفحات ۳۹-۳۱

## سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید یون‌های مس (II) و کبالت (II) با لیگاند شیف باز حاصل از آمینومتیل بنزن

رویا رنجینه خجسته

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

roya.khojasteh@yahoo.com

نسرین فراهانی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوئین زهرا، قزوین، ایران

مهديه زمانی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

### چکیده

لیگاند چهار دندانه شیف- باز  $H_2L$  (I) با فرمول بسته  $C_{18}H_{24}O_2N_2$  با استفاده از واکنش تراکم او ۴-بیس آمینو متیل بنزن و استیل استون با راندمان ۷۴٪ سنتز شد و در ادامه گزارشی از سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مس (II)  $[Cu_2(L)_2]$  و کبالت (III)  $[Co_2(L)_2(H_2O)_4]$  با لیگاند شیف باز سنتزی ارائه شده است. دستگاه‌های طیف‌سنجی UV-VIS، IR،  $^{13}C$  NMR،  $^1H$  و آنالیز عنصری برای شناسایی کمپلکس‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که دو زنجیر از لیگاند به هر یک از یون‌های فلزی متصل شده که آرایش اتم‌های آن در اطراف مس به صورت مسطح مربعی و در اطراف کبالت به صورت هشت وجهی پیش‌بینی می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** لیگاند چهار دندانه‌ای، آمینومتیل بنزن، کمپلکس‌های کبالت (II) و مس (II).

## مقدمه

ویژگی‌های منحصر به فرد کمپلکس‌های دو-هسته‌ای، در مقایسه با انواع کمپلکس‌های تک-هسته‌ای، سنتز و شناسایی کمپلکس‌های دو هسته‌ای را برای پژوهشگران جذاب کرده است [۱]. لیگاندها با ایجاد محیط الکترونی و فضاشیمیایی خاص در اطراف فلز مرکزی؛ خواص کاتالیزوری را کنترل می‌کنند. از لیگاندهای مناسبی که در قالب کمپلکس با فلزات واسطه برای تهیه کاتالیزورهای فعال به کار می‌روند می‌توان به لیگاندهای شیف باز اشاره کرد. کاربردهای گسترده لیگاندهای شیف باز با وجود پیشینه عظیم مطالعات سنتزی بستر پژوهشی مهمی در عرصه‌های نوین دانشگاهی و صنعتی فراهم آورده است [۲].

قدمت تهیه اولین ترکیب‌های شیف باز به سال ۱۸۴۰ و آزمایش‌های اولیه اتلینگ باز می‌گردد [۳]. از آن پس انواع مختلفی از روش‌ها برای سنتز ایمین‌ها ارائه شده است [۴] که به‌طور عمده شامل تراکم یک ترکیب کربونیل با یک آمین نوع اول و سپس استفاده از غربال‌های مولکولی برای زدودن کامل آب از سیستم می‌باشد.

چاکرابورتی و همکارانش نشان دادند که بازده این روش‌ها به استفاده از ترکیب‌های کربونیل با الکتروفیلی بالا و آمین‌های دارای نوکلئوفیلی بالا وابسته است. آن‌ها از موادی مثل اسیدهای برونستد و لوری که دارای عواملی برای فعال ساختن گروه کربونیل آلدهیدها و یا کاتالیز برخورد هسته دوستی با آمین‌ها می‌باشند در مرحله نهایی زدودن آب پیشنهاد کردند [۵].

شیف‌بازها کاربردهای متنوعی در بسیاری زمینه‌ها از قبیل شیمی مواد [۶] شیمی آلی [۷]، علوم بیولوژیکی [۸] و شیمی معدنی [۹] دارند. شیف‌بازهای دارای فعالیت بیولوژیکی در نقش داروی ضدسرطان [۱۰]، ضدالتهاب، ضدویروس ایدز [۱۱] و ضد باکتری [۱۲] به کار می‌روند. یکی از کارکردهای ویژه شیف‌بازها استفاده از آن‌ها در زدودن آلودگی‌های زیست محیطی و تصفیه آب است [۱۳].

گوپتا و همکارانش با اتصال یک ترکیب شیف باز سنتزی به یک ترکیب الیگواتر، گیرنده حساس به کاتیون جدیدی را تهیه کردند و توانایی آن را برای رنگ سنجی یون‌های فلزات واسطه سنجیدند [۱۴].

در این پژوهش، ابتدا لیگاند شیف باز چهار دندان جدیدی با فرمول بسته  $C_{18}H_{24}O_2N_2$  و به نام «۴-۴-۳» هیدروکسی-۱-متیل-۲-بوتا-۲-انیلیدن آمینو-متیلن-فنیل-متیلن-۴-ایلمینو-پنتا-۲-ان-۲-ال» سنتز و شناسایی شد. در مرحله بعدی کمپلکس‌های جدید دو هسته‌ای مس و کبالت با این لیگاند شیف باز تهیه و ساختار آن‌ها با بررسی‌های طیف‌سنجی تأیید شدند.

## بخش تجربی

مواد شیمیایی و تجهیزات

کبالت (II) کلرید ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ، ۹۸٪)، مس (II) کلرید ( $CuCl_2$ ، ۹۹٪)، ۱،۴-بیس آمینومتیل بنزن (۹۹٪)، استیل استون (۹۹٪) و اتانول (۹۹/۵٪) از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌های استفاده شده عبارت‌اند از: اسپکترومتر UV-Vis مدل T90، اسپکتروفوتومتر NMR- $^{13}C$  و  $^1H$  مدل NiCoIET (Burker 250 MHz) و طیف‌سنج FTIR مدل CHN-8700، دستگاه تجزیه عنصری Foss.Heraeus مدل O Rapid و دستگاه تعیین نقطه ذوب مدل Mattler FP61.

سنتز لیگاند (I)  $H_2L$ 

برای سنتز لیگاند (I)  $H_2L$  نخست مقدار ۴/۰۸۶ gr ترکیب ۱ و ۴-بیس آمینو متیل بنزن در ۲۰ ml الکل مطلق و ۲۰ ml استیل استون حل شد و در دمای  $80^\circ C$  رفلاکس شد. در نهایت حلال و مواد واکنش نداده با استفاده از دستگاه روتاری جدا شدند. رسوب زرد رنگ برجای مانده پس از عملیات خالص‌سازی برای آنالیز و سنتز کمپلکس‌های معدنی استفاده شد.

## سنتز کمپلکس‌های شیف باز مس و کبالت

کمپلکس‌های شیف باز مس و کبالت با نسبت مولی ۱:۱ از لیگاند شیف باز تهیه شده و یون‌های فلزی سنتز شدند. مقدار ۰/۴ gr (۱ mol) لیگاند به همراه ۱۰ cc الکل مطلق در

اسپکتروسکوپی جذب الکترونی UV-VIS انتقالات الکترونی  $n \rightarrow \pi^*$  مربوط به گروه  $C=N$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  مربوط به حلقه بنزنی برای نمونه کمپلکس کبالت پیک جذبی به ترتیب در ۳۰۶ و ۲۴۲ nm و هم‌چنین برای نمونه کمپلکس مس به ترتیب پیکی در ۲۷۴ و ۲۲۲ nm نشان می‌دهد.

اطلاعات طیف  $^1H$ -NMR لیگاند شامل پیک در ناحیه ۱/۸ و ۱/۹ است که به دو گروه  $CH_3$  باز می‌گردد. پیک ملاحظه شده در ناحیه ۴/۴ شاهد حضور گروه  $CH_2$  بین حلقه و نیتروژن است. پیک ۱۰/۹ شاهد گروه O-H است که به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین نیتروژن و اکسیژن بسیار دشلد شده و به میدان پایین شیفته کرده است. هم‌چنین پیک‌های ناحیه ۷/۲ نمایانگر حلقه آروماتیک در ساختار لیگاندها هستند. طیف‌های  $^1H$ -NMR کمپلکس مس و کبالت نشان می‌دهد که شعاع یون‌های کبالت و مس امکان ایجاد کمپلکس دو هسته‌ای را با لیگاند سنتزی فراهم کرده است. کمپلکس مس برای  $CH_3$  ها در ناحیه های ۲/۰۳ و ۲/۱۳،  $CH_2$  بین نیتروژن و حلقه، CH آلیفاتیک و CH حلقه آروماتیک به ترتیب در ناحیه ۴/۰۴، ۵/۷۰ و ۷/۴۰، پیک هایی را نشان می‌دهد. کمپلکس کبالت برای  $CH_3$  ها در ناحیه‌های ۱/۸۴ و ۱/۹۱، برای  $CH_2$  بین نیتروژن و حلقه، CH آلیفاتیک و CH حلقه به ترتیب در نواحی ۴/۴۶، ۵/۰۱ و ۷/۲۷ پیک نشان داده است.

اطلاعات طیف  $^{13}C$ -NMR لیگاند شامل پیک‌های در ناحیه ۱۹/۳۳ و ۲۹/۵۰ با ارجاع به گروه  $CH_3$ ، پیک در ناحیه ۴۶/۴۶ که به گروه CH آلیفاتیک ارجاع می‌کند، هم‌چنین  $CH_2$  بین نیتروژن و حلقه آروماتیک در ناحیه ۴۶/۴۶ و پیک های ۱۲۸/۲۸ و ۱۳۸/۵۸ به C-H حلقه آروماتیک باز می‌گردد. پیک ناحیه ۱۹۴/۲۷ به گروه C-O اشاره دارد. اطلاعات طیف  $^{13}C$ -NMR کمپلکس مس برای  $CH_3$  ها در ناحیه‌های ۲۴/۸۰ و ۳۰/۹۷، برای مولکول آب در ناحیه ۴۴/۸۲۵، برای  $CH_2$  بین نیتروژن و حلقه، CH های آلیفاتیک و CH های آروماتیک به ترتیب در ۴۴/۸۲۵ و ۹۲/۱۷، ۱۲۷/۷۵، ۱۴۰/۰۳، پیک نشان می‌دهد. C-N در ۱۶۲/۴۴ مشخص است. کمپلکس کبالت برای  $CH_3$  ها در

سیستم رفلاکس وارد شد، سپس مخلوطی از ۱ mol یون فلزی (کلرید مس و کلرید کبالت) در ۱۰ cc اتانول مطلق به آن افزوده شد. رفلاکس در  $80^\circ C$  به مدت ۱۰ h انجام گرفت. در نهایت رسوب‌های به‌دست آمده پس از صاف کردن، با اتانول شستشو داده شدند و در دستگاه دسیکاتور خشک گردیدند. محصول نهایی کمپلکس مس رسوبی به رنگ سبز-خاکستری و کمپلکس کبالت رسوبی به رنگ آبی تیره به‌دست آمدند.

### بحث و نتیجه‌گیری

از واکنش تراکمی بین بیس آمینومتیل بنزن و استیل استون لیگاند شیف باز لیگاند « $[-4]-4'$ » (۳- هیدروکسی-۱-متیل-بوتا-۲-انیلیدن آمینو)-متیلن-فیل-متیلن-۴-ایلمینو [پنتا-۲-ان-۲-ال] از نوع  $N_2O_2$  به‌دست آمده است.

لیگاند حاصل با یون‌های کبالت (II) و مس (II) واکنش داده و کمپلکس‌های بیس کیلیتی کاملاً پایدار در مجاورت هوا به‌دست آمده است. پایداری این کمپلکس‌ها به وجود الکترون‌های  $\pi$  غیرمستقر در ساختار آن‌ها باز می‌گردد.

نمونه‌های سنتزی شامل لیگاند، کمپلکس مس (II) و کمپلکس کبالت (II) با استفاده از آنالیزهای FTIR،  $^1H$ -NMR و  $^{13}C$ -NMR و آنالیز UV-VIS بررسی شدند. طبق نتایج به‌دست آمده لیگاند دارای فرمول شیمیایی  $C_{18}H_{24}O_2N_2$  است.

در طیف IR، فرکانس ارتعاشات کششی گروه عاملی C-O لیگاند در ۱۲۹۳، کمپلکس مس در ۱۲۷۴ و کمپلکس کبالت در  $1210\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. هم‌چنین گروه عاملی  $C=N$  برای شیف باز در ۱۶۱۸ و کمپلکس مس در  $1579\text{ cm}^{-1}$  و کمپلکس کبالت  $1595\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. حضور گروه عاملی O-H لیگاند در ۳۱۷۰ و عدم وجود آن در کمپلکس‌های مس و کبالت یکی از دلایل تشکیل کمپلکس‌های مربوطه می‌باشد. یافته‌های این آنالیز منطبق با داده‌های آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته مؤید تشکیل لیگاندها هستند.

می‌شود. کمپلکس‌های مس و کبالت به ترتیب در فرمول  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  (شکل ۳) و  $\text{Co}_2\text{L}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (شکل ۲) تشکیل شده‌اند. داده‌های رنگ، تجزیه عنصری، هدایت مولی کمپلکس‌های سنتزی در جدول ۱ ارائه شده است. هدایت مولی محصولات در حلال DMSO تعیین شد. نتایج حاکی از آن است که محصولات کمپلکس‌های مس و کبالت سنتز شده غیر الکترولیت‌اند.

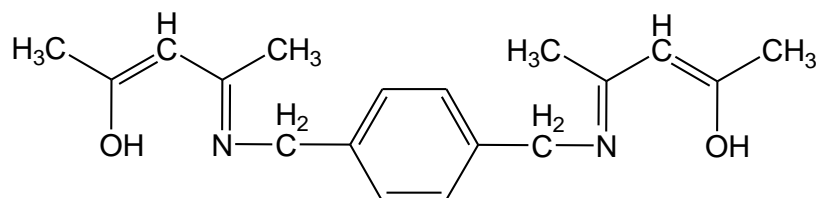
ناحیه‌های ۱۹/۱۹ و ۲۹/۲۸، برای  $\text{CH}_2$  بین نیتروژن و حلقه، CH آلیفاتیک و CH های آروماتیک به ترتیب در ۴۶/۱۳، ۹۶/۲۰، ۱۲۷/۹۳ و ۱۳۸/۱۶ و C=N در ناحیه ۱۶۳/۳۰ پیک نشان داده است.

داده‌های به‌دست آمده از آنالیزهای انجام شده با توافق خوبی مؤید هم و تأییدکننده تشکیل موفقیت‌آمیز کمپلکس‌های کبالت و مس به لیگاند سنتزی جدیدند که ساختار پیش‌بینی شده آن‌ها مطابق شکل‌های ۱ و ۲ و ۳ ارائه

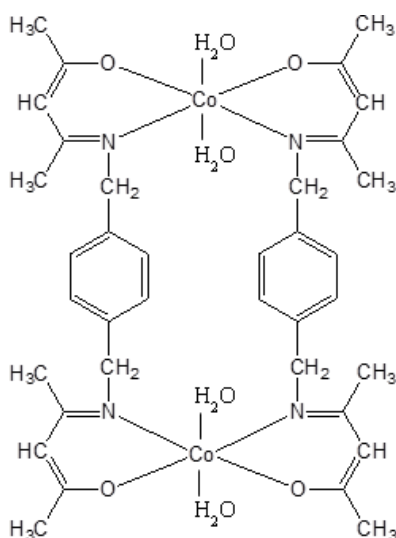
جدول ۱- اطلاعات خواص فیزیکی و تجزیه عنصری لیگاند شیف باز و کمپلکس‌های سنتز شده

Compound	Carbon (%)		Hydrogen (%)		Nitrogen (%)		هدایت مولی
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	
Shiffbase ligand	71.97	72.55	8.05	8.20	9.32	9.51	---
$[\text{Cu}_2\text{L}_2]$	59.73	60.10	6.40	6.49	7.74	7.54	10 $\mu\text{s}$
$[\text{Co}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	44.27	44.00	4.54	4.36	5.74	5.91	20 $\mu\text{s}$

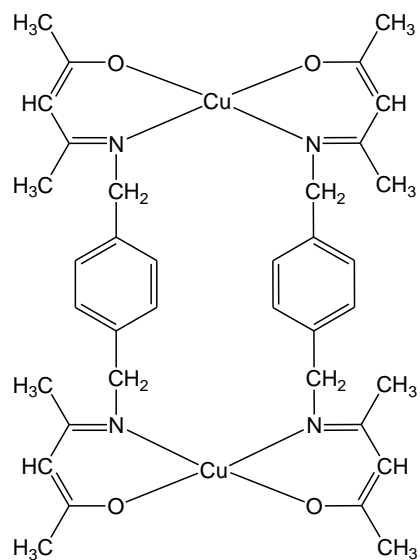
## شکل‌ها:



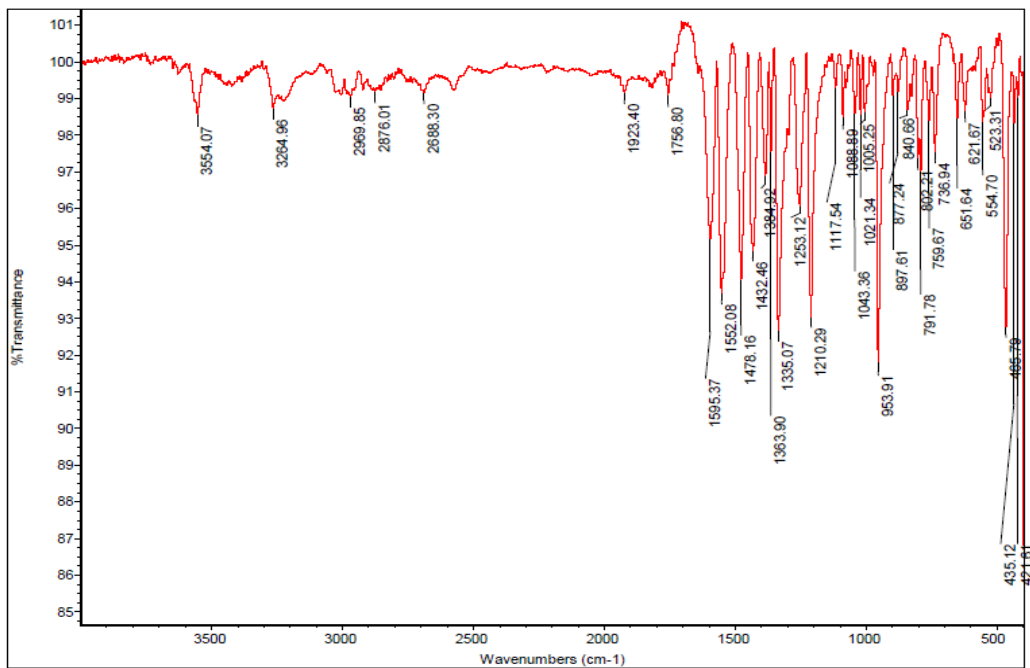
شکل ۱: ساختار لیگاند سنتزی



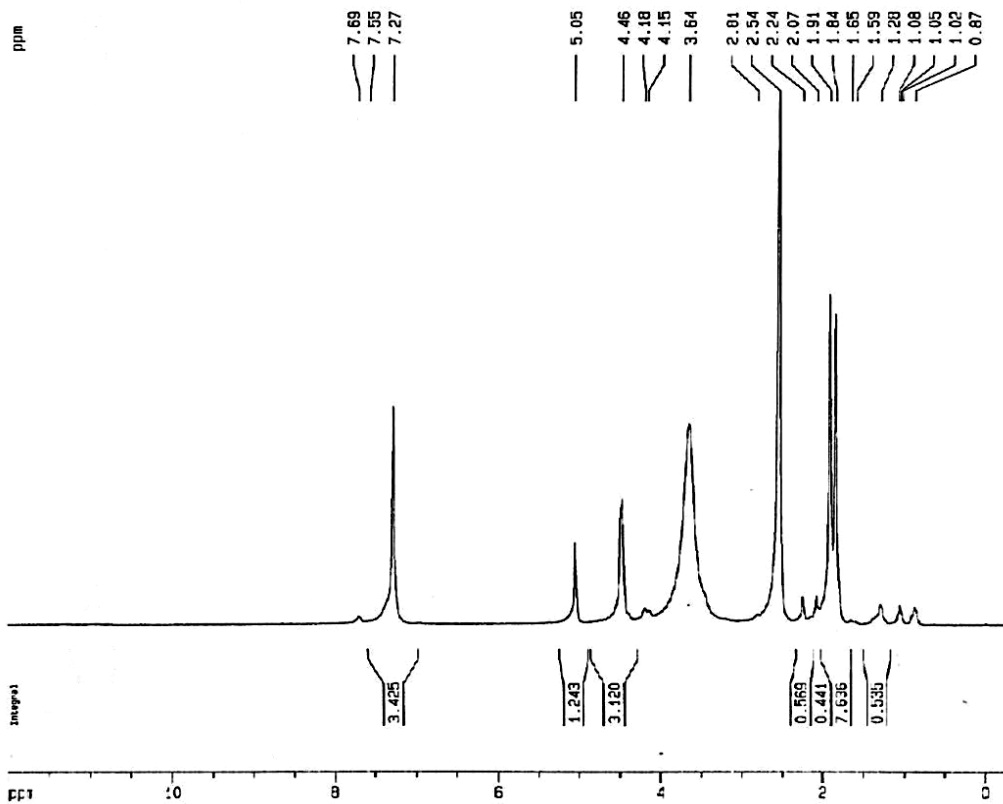
شکل ۲: ساختار کمپلکس دو هسته‌ای کبالت



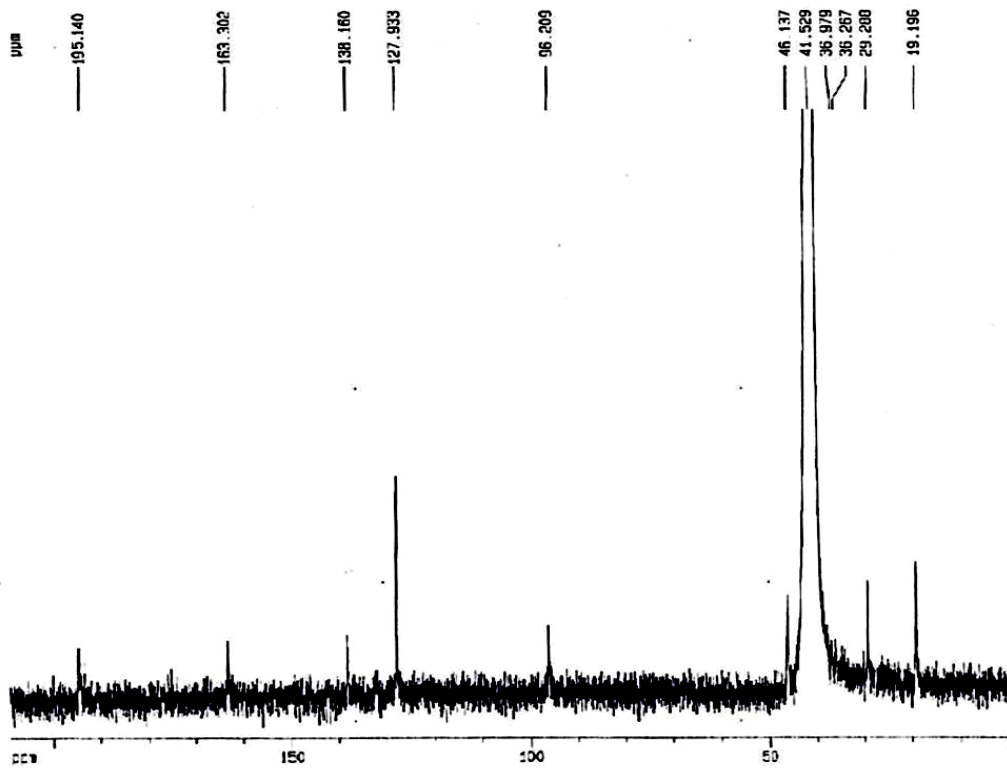
شکل ۳: ساختار کمپلکس دو هسته‌ای مس



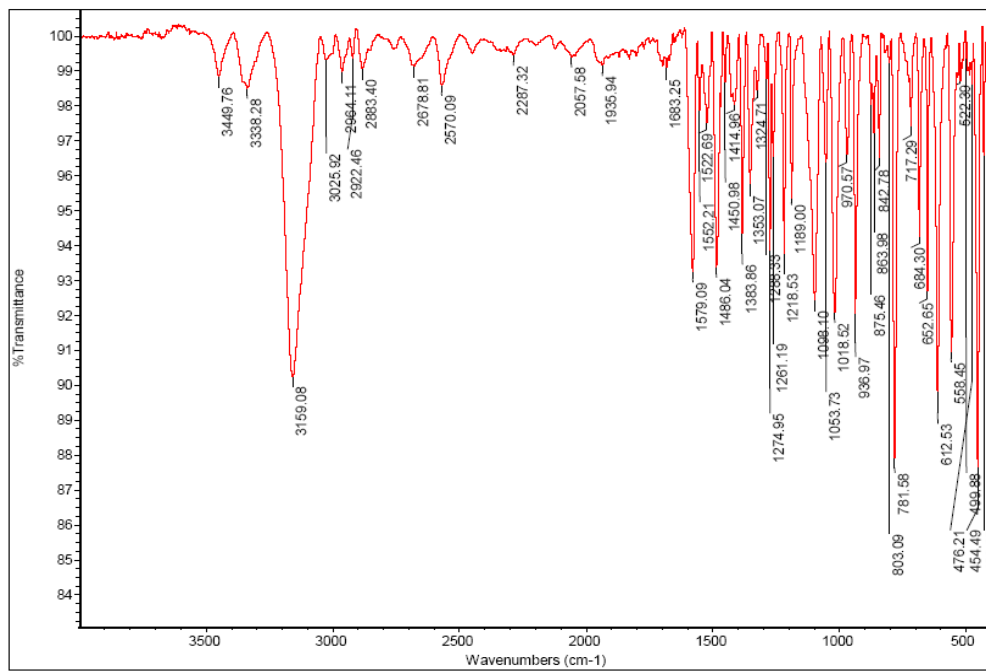
شکل ۴: طیف IR کمپلکس دو هسته‌ای کبالت



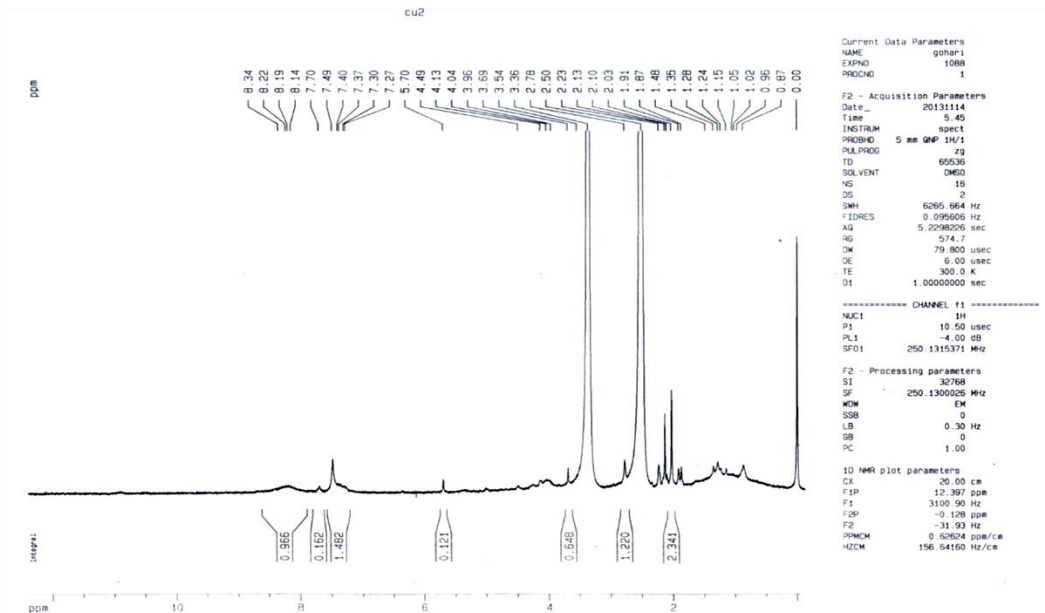
شکل ۵: طیف <sup>1</sup>H NMR کمپلکس دو هسته‌ای کبالت



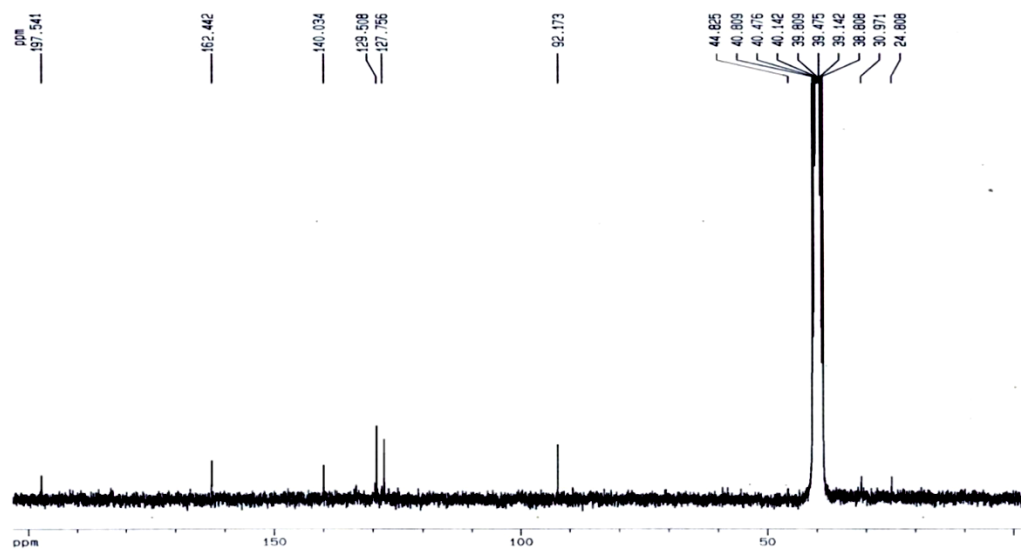
شکل ۶: طیف  $^{13}\text{C}$  NMR کمپلکس دو هسته‌ای کبالت



شکل ۷: طیف IR کمپلکس دو هسته‌ای مس



شکل ۸: طیف  $^1\text{H}$  NMR کمپلکس دو هسته‌ای مس



شکل ۹: طیف  $^{13}\text{C}$  NMR کمپلکس دو هسته‌ای



## منابع

- 1- K. Sztanke, A. Maziarka, A. Osinka, M. Sztanke, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 21 (2013) 3648–3666
- 2- A. Licciardello, 2012, Phd Thesis: “Zinc(II) Schiff Base Complexes and their Aggregation/ Deaggregation Properties: Versatile and Multifunctional Materials as Chemosensors and Building Blocks for New Supramolecular Architectures”, university of bristol, faculty of sciences.
- 3- R.W. Lawyer, *Chemical Review* 1963, PP. 489-507.
- 4- K.C. Gupta, A. Kumar Sutar, C. C-Lin, *Coord. Chem. Rev.* (2009) 23-74.
- 5- C.M. Silva, D.L. Silva, L.C. Modolo, R.B. Alves, M.A. Resende, C.V.B. Martins, A. Fatima, *Journal of Advanced Research* 2 (2011) 1–8.
- 6- N. Brefuel, I. Vang, S. Shova, F. Dahan, J.P. Costes, J.P. Tuchagues, *Polyhedron* 26 (2007) 1745–1757.
- 7- C. Praveen, K.H. Kumar, D. Muralidharan, P.T. Perumal, *Tetrahedron* 64 (2008) 2369–2374.
- 8- Y.F. Li, A.Q. Liu, *Eur. J. Pharma. Sci.* 44 (2011) 158–163.
- 9- M.S. Nair, D. Arish, R.S. Joseyphus, *J. Saudi Chem. Soc.* 16 (2012) 83–88.
- 10- P. Singh, P. Kaur, V. Luxami, S. Kaur, S. Subodh Kumar, *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 2386–2395.
- 11- T.J. Shah, V.A. Desai, *ARKIVOC* xiv (2007) 218–228.
- 12- A.M. Asiri, A.G. Al-Sehemi K.O. Badahdah, M.S. Al-Amoudi, A.A. Bukhari, S.A. Khan, *Org. Chem. Insight* 3 (2010) 1–8.
- 13- R. Hassan, H. Arida, M. Montasser, N. Abdel Latif, *Journal of Chemistry* 2013 (2013) 1-10.
- 14- V.K. Gupta, A.K. Singha, M.R. Ganjali, P. Norouzi, F. Faridbod, N. Mergu, *Sensors and Actuators B* 182 (2013) 642–651.