

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار ماکروسیکل تترا آزا با رابط m-xylyl و کمپلکس‌های دو هسته ای کبالت (II) آن

مرجان عابدی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۹ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۰۹

چکیده

لیگاند ماکروسیکل چهار دندان با سری دهنده های N_4 از واکنش تراکمی $[2 + 2]$ ۱-۳-بنزن دی کربالدهید و ۲-۲-دی متیل پروپیلن دی آمین به روش رقت بالا سنتز شد و کمپلکس‌های $[Co_2LBr_2OH]Br$ و $[Co_2LI_2OH]I$ ، از واکنش لیگاند با نمک‌های CoX_2 ($X = Br, I$) تهیه شدند. لیگاند ماکروسیکل سنتز شده و کمپلکس‌های بدست آمده از آن با استفاده از روش‌های مختلف فیزیکو شیمیایی شناسایی و بررسی شدند. بررسی داده های NMR مربوط به پروتون‌های آلیفاتیک و آروماتیک لیگاند ماکروسیکل نشان دهنده تقارن بالا برای ساختار ترکیب است. سیستم بلوری لیگاند مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ است. با توجه به پارامترهای بدست آمده لیگاند L دارای محور دوران مرتبه دو است که از حفره ی ماکروسیکل عبور می کند. نتایج حاصل از طیف سنجی $FT-IR$ ، $UV-Vis$ و آنالیز عنصری کمپلکس‌ها، نشان می‌دهد این کمپلکس‌ها دارای کئوردیناسیون چهاروجهی هستند.

واژگان کلیدی: ماکروسیکل، تترا آزا، ۱-۳-بنزن دی کربالدهید، کمپلکس های دو هسته ای.

۱- مقدمه

یکی از مهمترین جنبه های پیشرفت دانش شیمی در ده های اخیر، توانایی طراحی مولکولهای غیرطبیعی، پیشگویی خواص آنها، و ساخت این نوع ترکیبات بوده است. از میان این نوع مولکولها، لیگاندهای ماکروسیکل در توسعه شیمی کئوردیناسیون مدرن، نقش مهمی را بازی کرده اند، که درک شیمی کمپلکس‌های این لیگاندها، کاربردهای مهمی را در مطالعات شیمیایی و بیوشیمیایی به همراه دارد. یک ماکروسیکل به صورت یک مولکول حلقوی که دارای سه یا تعداد بیشتری اتمهای دهنده در یک حلقه حداقل نه اتمی است تعریف می‌شود. تا سال ۱۹۶۰ فقط فتالوسیانین‌ها، Cyclam (۱) و ۴ و ۸ و ۱۱- تتراآزاتراسیکلودکان) و پلی‌اترها شناخته شده بودند. سپس دسته وسیعی از لیگاندهای ماکروسیکل از واکنش‌های $[1 + 1]$ و $[2 + 2]$ ، ساخته شده‌اند. ماکروسیکل‌هایی که دارای گروه‌های آروماتیک با دهنده‌های اکسیژنی و یا نیتروژنی هستند، اساساً با استفاده از اثر تمپلت سنتز می‌شوند.

در این روش اندازه یون فلزی و نرمی و سختی یون‌های فلزی بکار رفته بعنوان تمپلت، باید متناسب با حفره ماکروسیکل مورد نظر باشد. ناهماهنگی بین اندازه یون فلزی و حفره کوئوردیناسیون سبب می‌شود واکنش تمپلت انجام نشود و یا ماکروسیکل با اندازه حلقه متفاوت از آنچه مورد انتظار است تشکیل شود [۷-۱]. تشکیل ماکروسیکل شیف باز به روش تمپلتهی همیشه موفق نبوده و واکنش دی کربونیل ها و دی آمین ها باید بدون حضور فلز صورت گیرد، که منجر به تشکیل طیف گسترده‌ای از گونه‌های الیگومری و پلیمری نیز می‌شود. از لحاظ آماری در حجم‌های زیاد حلال، هر دو گروه انتهایی یک زنجیر کوتاه آسان‌تر می‌توانند همدیگر را پیدا کرده و با هم واکنش دهند. بنابراین، معمولاً تشکیل ماکروسیکل باز شیف در غیاب یون فلزی حجم زیادی از حلال را به طور نسبی در واکنش مصرف می‌کند (روش رقت بالا) و نیازمند به مواد شروع کننده صلب نظیر حلقه‌های بنزن، پیریدین و تیوفن است [۸-۱۱].

علاقه به بررسی و طراحی ماکروسیکل های پلی آزا که از طریق رابطهای کربنی، $m\text{-xylyl}$ و $p\text{-xylyl}$ که تشکیل دو سایت کوئوردیناسیون مختلف را می‌دهند از خیلی جهات ناشی می‌شود. این لیگاندهای چند دندانه‌ای توانایی اتصال به دو یون فلزی را دارا هستند که می‌توانند دو مرکز فلزی را در فاصله تقریباً نزدیک نگه دارند و دو مرکز فلزی نگه داشته شده در یک فاصله نه چندان دور می‌توانند با هم برهم کنش داشته باشند که این اغلب در خواص مغناطیسی یا در خواص الکتروشیمیایی آنها منعکس می‌شود [۱۲-۱۴]. مطالعه چنین ترکیباتی از دیدگاه بیوشیمی معدنی نیز مهم می‌باشد و دو مرکز فلزی نگه داشته شده در یک فاصله معین امکان اتصال و بنابراین شناسایی یا فعالسازی مولکول سابسטרیت را دارند. از این نقطه نظر آنها می‌توانند به عنوان مدل‌های قابل مقایسه با سیستم‌های متالوبیوسایت مانند هموسیانین، سوپراکسید دیسموتاز یا اوره‌آز و برای مطالعه رابطه واکنش پذیری و ساختار استفاده شوند و از آنجائیکه ماکروسیکلها نسبت به لیگاندهای زنجیر باز صلب‌تر هستند و اجازه ثابت نگه داشتن فاصله بین دو مرکز فلزی را می‌دهند اغلب برای این هدف انتخاب می‌شوند [۱۵-۱۹].

با توجه به اهمیت ماکروسیکل‌های دو هسته‌ای به دلیل دارا بودن ویژگی‌های ساختاری، خواص مغناطیسی و الکتروشیمیایی در توسعه بنیادی شیمی کوئوردیناسیون، و نیز بررسی عملکرد آنها به عنوان مدل‌های آنزیمی در سیستم‌های بیولوژیکی، در این کار سنتز، شناسایی و ساختار لیگاند ماکروسیکل $[2 + 2]$ جدید با رابطهای $m\text{-xylyl}$ و کمپلکس‌های دو هسته‌ای کبالت (II) آن گزارش می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد استفاده شده

حلال‌های مورد استفاده در این کار مطابق روش‌های معمول خشک و خالص سازی شدند [۲۰]. سایر مواد به کار رفته از منابع تجاری بدست آمده و مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده

آنالیز عنصری ترکیب سنتز شده به وسیله دستگاه Heraeus CHN-O-RAPID elemental analyzer به دست آمد. طیف FT-IR در حالت جامد با استفاده از قرص KBr و دستگاه BOMEM MB-100 FT-IR spectrometer ثبت شد. مطالعات ^{13}C NMR و ^1H لیگاند به وسیله دستگاه Bruker Avance 400 MHz NMR Spectrometer در حلال CDCl_3 صورت گرفت. نقطه ذوب با استفاده از دستگاه Electrothermal در لوله مویین باز اندازه‌گیری شد.

۲-۳- بلورنگاری با اشعه X

نتایج و داده‌های بلورنگاری لیگاند L در جدول ۱ آورده شده است. تک بلورهای لیگاند L در اثر تبخیر آهسته حلال از محلول این لیگاند در مخلوط ۱ به ۴ بوتانل و دی کلرومتان بدست آمدند. داده‌های پراش اشعه ایکس برای این لیگاند با استفاده از برنامه CrysAlisPro و به وسیله دیفراکتومتر XcaliburTM2 جمع‌آوری شده‌اند [۲۱]. پردازش داده‌ها و آنالیز پارامترهای سلول واحد با استفاده از برنامه CrysAlisPro انجام گرفته و ساختار با استفاده از روش مستقیم بوسیله برنامه SHELXS-97 حل شده و با بهره‌گیری از روش حداقل مربعات بوسیله برنامه SHELXL-97 پالوده شده [۲۲] و فاکتورهای پراکندگی از جداول بین‌المللی بلورنگاری استخراج شده‌اند.

جدول ۱- نتایج و داده‌های بلورنگاری لیگاند L

Empirical formula	C ₂₆ H ₄₀ N ₄	
Formula weight	408.62	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Space group,	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 18.7186(6) Å	∠ = 90°.
	b = 5.73314(18) Å	∠ = 97.601(3)°.
	c = 22.0691(8) Å	∠ = 90°.
Volume	2347.57(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.156 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 6, -26 ≤ l ≤ 26	
Independent reflections	2067 [R(int) = 0.0160]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2067/0/154	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	

۲-۴- سننزها

۲-۴-۱- سننز لیگاند L

۱۰۰ میلی لیتر محلول متانولی بنزن ۱، ۳- دی کربالدهید (۳/۶ میلی مول، ۴۹۲/۷ میلی گرم)، قطره قطره به مدت ۴ ساعت (هر ۵ ثانیه یک قطره) به ۱۵۰ میلی لیتر محلول متانولی ۲،۲- دی متیل پروپیلن دی آمین (۳/۶ میلی مول، ۰/۴۳ میلی لیتر) تحت گاز نیتروژن، همراه با به هم زدن در دمای اتاق اضافه می شود و واکنش به مدت ۲۴ ساعت ادامه می یابد. سپس سدیم بورو هیدرید (۱ گرم، ۲۸/۸ میلی مول) در طول یک ساعت در سه قسمت به محلول همراه با به هم زدن افزوده می شود و سپس واکنش به مدت ۱۲ ساعت ادامه می یابد. در ادامه حلال واکنش به طور کامل خارج می شود و بر روی مواد باقیمانده ۱۰ میلی لیتر آب و ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان اضافه می شود. سپس فاز آلی جدا شده در مجاورت سولفات سدیم خشک قرار می گیرد. سپس حلال آنها به طور کامل تبخیر می شود و جامدات سفید رنگی از فاز آلی جدا می شوند که در اتانول نوبلور شده و بر روی P_4O_{10} و در دسیکاتور تحت خلا خشک می گردد. داده های فیزیکی و نتایج آنالیز عنصری لیگاند در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- داده های فیزیکی و نتایج آنالیز عنصری لیگاند

Compound	
L	
Formula	$C_{26}H_{40}N_4$
Yield(%)	20
M.p.(°C)	137
m/z	408
Anal.:found(calc.)(%)	
C	76.22(76.42)
H	9.56(9.87)
N	13.56(13.71)

۲-۴-۲- سننز کمپلکس های $[Co_2LX_2OH]X$, (X= Br, I)

۲۰ میلی لیتر محلول اتانولی CoX_2 (X= Br, I) (۱ میلی مول)، قطره قطره به ۲۰ میلی لیتر محلول اتانولی لیگاند (۰/۵ میلی مول) همراه با به هم زدن در دمای اتاق اضافه می گردد. محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت هم زده شده، سپس رسوبات بنفش رنگ حاصل صاف گشته و در مخلوط ۱- بوتانول و متانول (نسبت ۱ به ۲) نوبلور می گردند. بلورهای بنفش رنگ حاصل

صاف شده و خشک می‌شوند. بهره واکنش برای کمپلکس‌های حاصل $[Co_2LBr_2OH]Br$ و $[Co_2L_2OH]I$ به ترتیب ۵۰ و ۴۲ درصد هستند. نتایج آنالیز عنصری محاسبه‌ای و تجربی در جدول ۳ آورده شده اند.

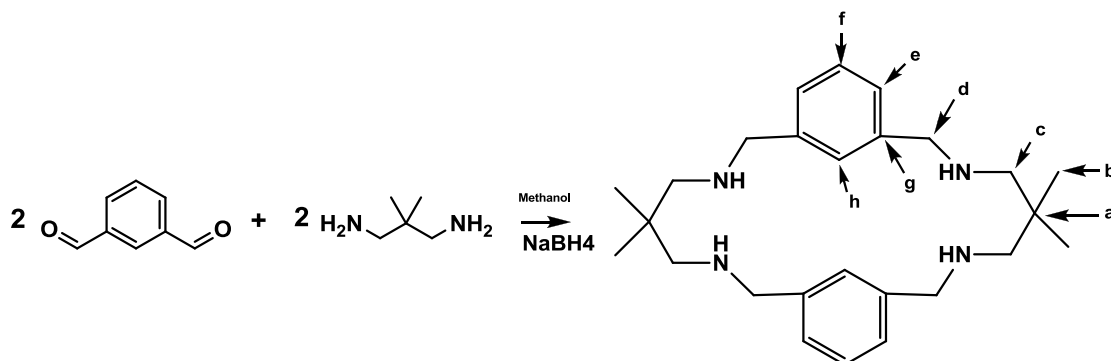
جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری کمپلکس‌ها (اعداد داخل پرانتز درصدهای محاسباتی هستند)

کمپلکس	%N	%H	%C
$[Co_2LBr_2OH]Br$	7.23(7.15)	5.22(5.28)	39.74(39.87)
$[Co_2L_2OH]I$	6.09(6.06)	4.58(4.47)	33.69(33.79)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و شناسایی ماکروسیکل

در تهیه ماکروسیکل L، واکنش تراکمی [۲+۲] ۱ و ۳-بنزن دی کربالدهید و ۲ و ۲-دی متیل پروپیلن دی آمین به نسبت مولی ۲ به ۲ در حلال متانول در رقت بالا انجام شد سپس به روش در محل (insitu)، احیا توسط سدیم بوروهیدرید مطابق شمای ۱ صورت گرفت.



شمای ۱- سنتز ماکروسیکل L به روش رقت بالا و نمایش ساختار آن

لیگاند بدست آمده با استفاده از طیف‌سنجی های FT-IR، 1H NMR، ^{13}C NMR، آنالیز عنصری، طیف سنجی جرمی و بلورنگاری اشعه X مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج مربوط به آنالیز عنصری لیگاند سازگار با فرمول مولکولی پیشنهاد شده برای لیگاند مربوطه است همچنین وجود یون مولکول مادر $m/z=408$ تشکیل این لیگاند ماکروسیکل را تأیید می‌کند.

در جدول ۴ برخی از داده های ارتعاشی لیگاند آورده شده است.

جدول ۴- برخی داده های ارتعاشی لیگاند

شیوه ارتعاشی	عدد موجی (cm ⁻¹)
ν_{N-H}	۳۲۷۴
ν_{C-H} (آروماتیک)	۳۰۹۹, ۳۰۵۳
ν_{C-H} (آلیفاتیک)	۲۹۴۸, ۲۹۲۶, ۲۸۷۳, ۲۷۹۰
$\nu_{C=C}$	۱۶۰۱, ۱۴۶۰

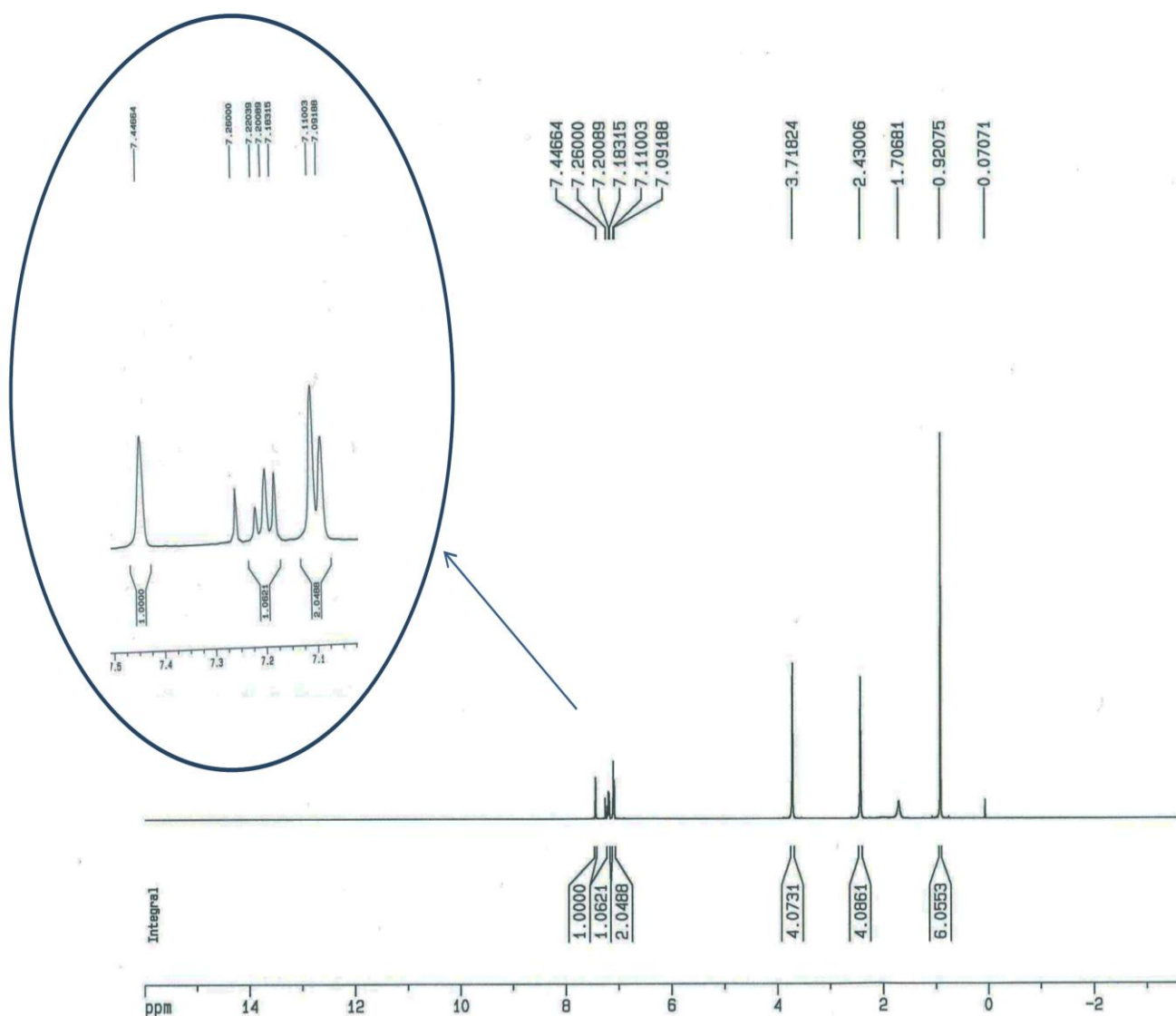
ظهور ارتعاش کششی آمین نوع دوم و گروه های C-H آلیفاتیکی و آروماتیکی در طیف FT-IR لیگاند و همچنین از بین رفتن ارتعاش کششی آمین نوع اول نشان می دهند که فرآیند تشکیل لیگاند صورت گرفته است. در شکل های ۱ و ۲ طیف های ¹H NMR و ¹³C NMR لیگاند L در حلال CDCl₃ و در جدول ۵ با توجه به شمای ۱ جابجایی های شیمیایی پروتون ها و کربن های موجود در لیگاند آورده شده اند.

جدول ۵- جابجایی شیمیایی δ پروتون ها و کربن های موجود در ساختمان لیگاند L در حلال CDCl₃

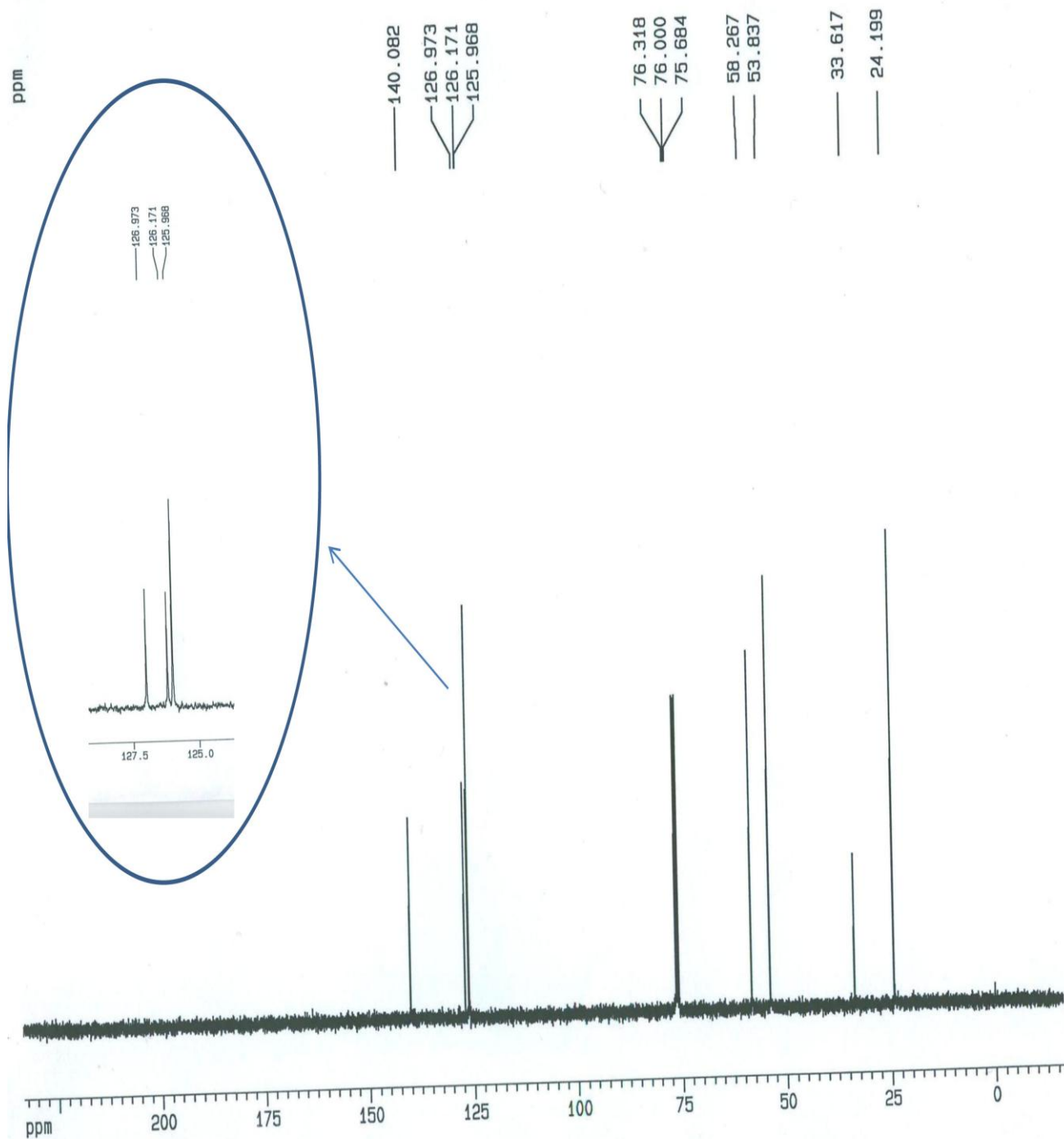
	a	b	c	d	e	f	g	h
¹ H NMR	-	0.92(s, 12H)	2.43 (s, 8H)	3.71 (s, 8H)	7.09-7.11 (d, 4H),	7.18-7.22 (t, 2H)	-	7.4(s, 2H)
¹³ C NMR	33.61	24.19	53.83	58.26	125.96	126.17	126.97	140.08

s:singlet, d:doublet, t: triplet

با توجه به داده های جدول ۵، جابجایی شیمیایی مربوط به پروتون های آلیفاتیکی و آروماتیکی در این لیگاند در محل های مورد انتظار ظاهر می شود. در مورد ناحیه آروماتیکی، پروتون های آن شکافتگی اسپین- اسپین را شامل یک پیک دو شاخه برای چهار پروتون موقعیت e، یک پیک سه شاخه برای دو پروتون موقعیت f و یک پیک تک شاخه برای دو پروتون موقعیت h، به طور واضح نشان می دهند. همچنین در مورد لیگاند یک پیک کربن آلیفاتیکی و آروماتیکی برای اتم های هم ارز در نواحی g, f, e, d, c, b, a به ترتیب برای اتم های کربن موقعیت های a, b, c, d, e, f, g, h مشاهده می شود، که نشان دهنده تقارن بالا برای این ساختار است.



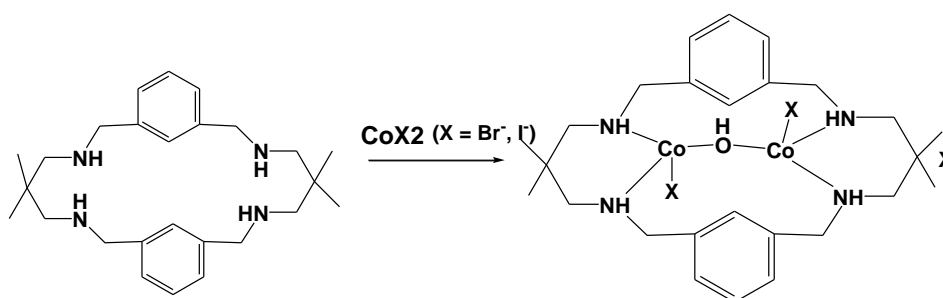
شکل ۱- طیف ^1H NMR لیگاند L



شکل ۲- طیف ^{13}C NMR لیگاند L

۳-۲- سنتز و شناسایی کمپلکس ها

جهت تهیه کمپلکس های کبالت از لیگند، ۱ مول محلول لیگاند در اتانول با ۲ مول محلول اتانولی نمک های (X = Br, I) CoX_2 مطابق شمای ۲ وارد واکنش شدند. کمپلکس های بدست آمده با استفاده از طیف سنجی FT-IR، UV-Vis و آنالیز عنصری شناسایی شدند. با توجه به نتایج آنالیز عنصری نسبت فلز به لیگاند به صورت ۲ به ۱ بوده و حاکی از تشکیل کمپلکس های دوهسته ای $[Co_2LBr_2OH]Br$ و $[Co_2LI_2OH]I$ است.



شمای ۲- سنتز کمپلکس های کبالت و ساختار پیشنهادی آنها

در جدول ۶ برخی از شیوه های ارتعاشی کمپلکسها آورده شده اند.

جدول ۶- برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس های کبالت

کمپلکس	FT-IR (cm ⁻¹)			
	ν_{O-H}	ν_{N-H}	ν_{C-H} (آلیفاتیک)	$\nu_{C=C}$
$[Co_2LBr_2OH]Br$	۳۴۱۱	۳۲۳۰	۲۹۵۹, ۲۸۷۱	۱۵۸۲, ۱۴۶۵
$[Co_2LI_2OH]I$	۳۴۲۱	۳۲۲۲	۲۹۵۶, ۲۸۶۲	۱۴۶۵

مقایسه طیف های FT-IR کمپلکس های کبالت با لیگاند آزاد نشان می دهد که باند مربوط به ارتعاش کششی N-H در طیف IR کمپلکس ها نسبت به لیگاند آزاد در اعداد موجی پایین تری ظاهر می شود؛ یعنی: لیگاند از طریق نیتروژن ها به مرکز فلزی کئوردینه شده است [۲۳-۲۵]. در جدول ۷ میزان جابجایی ν_{N-H} در کمپلکس ها نسبت به لیگاند آزاد قید شده اند. با توجه به داده های جدول ۷ در مورد کمپلکس های کبالت (II)، با کاهش قدرت الکترون گاتیویته هالیدها و با تغییر میدان لیگاند، جابجایی گروه N-H به سمت اعداد موجی پایین بیشتر می شود که می تواند نشان دهنده کئوردینه شدن هالیدها به فلز باشد، بطوریکه با افزایش دانسیته الکترونی روی مرکز فلزی و در نتیجه ماکروسیکل ارتعاش کششی N-H تحت تاثیر قرار می گیرد.

جدول ۷ میزان جابجایی ν_{N-H} کمپلکس‌های کبالت نسبت به لیگاند آزاد

	ν_{N-H}	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
L	۳۲۷۴	-
[Co ₂ LBr ₂ OH]Br	۳۲۳۰	۴۴
[Co ₂ LI ₂ OH]I	۳۲۲۲	۵۲

جهت بررسی محیط کئوردیناسیون، طیف‌های الکترونی جذبی در ناحیه ۱۱۰۰-۳۵۰ nm در حلال CH₃CN و در حالت جامد برای کمپلکس‌های کبالت لیگاند تهیه شدند. نتایج حاصل از طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های کبالت در جدول ۸ آورده شده است.

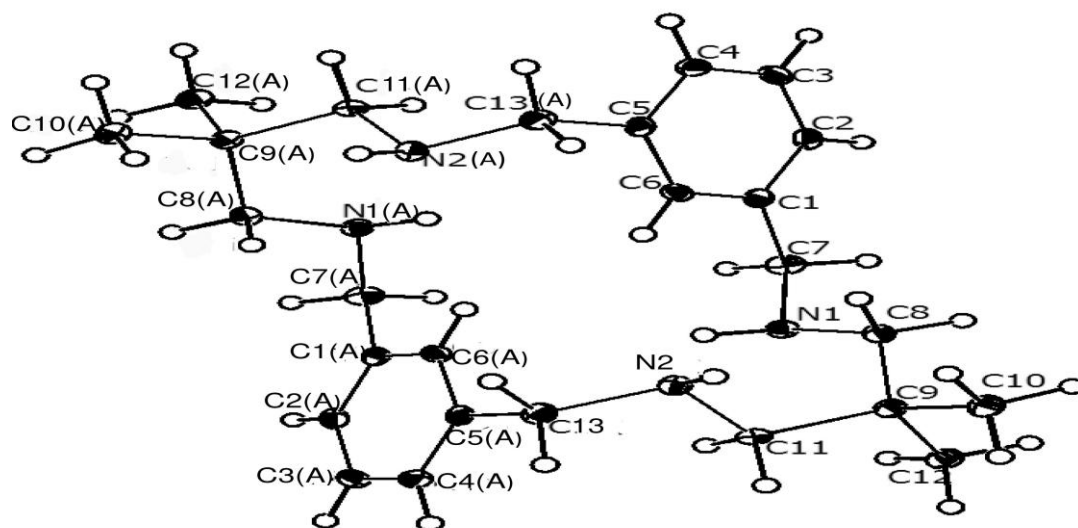
جدول ۸ نتایج طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های کبالت

complex	رنگ	λ_{max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
		محلول/جامد	in CH ₃ CN	in solid state
[Co ₂ LBr ₂ OH]Br	بنفش/بنفش		۵۳۳(۲۹۰), ۵۸۰(۶۱۰),	۵۳۴(۲۵۰), ۵۷۹(۴۰۳),
			۶۵۲(۳۸۰), ۱۰۳۵(۸۰)	۶۵۳(۲۶۵), ۹۹۰(۳۵)
[Co ₂ LI ₂ OH]I	بنفش/بنفش		۵۲۹(۳۲۰), ۶۰۱(۶۲۰),	۵۲۴(۳۵۰), ۵۹۶(۳۴۰),
			۶۷۰(۴۰۰), ۱۰۴۱(۹۰)	۶۶۸(۱۹۹), ۱۰۳۷(۳۷)

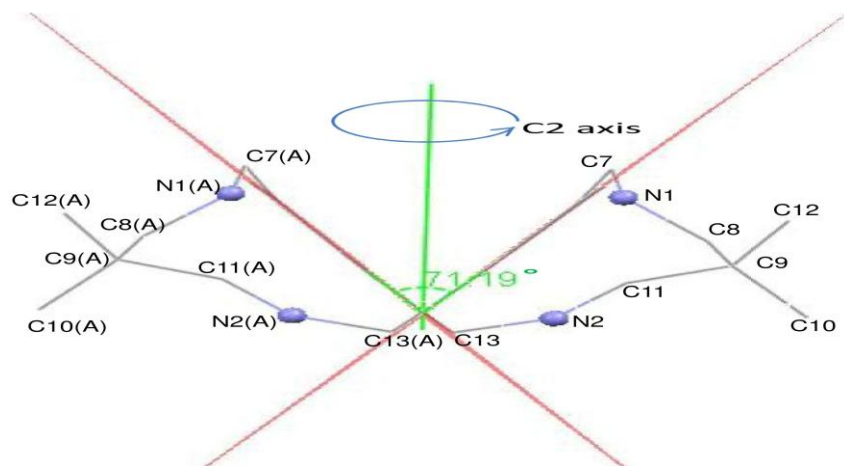
کمپلکس‌های [Co₂LI₂OH]I و [Co₂LBr₂OH]Br در حلال CH₃CN یک باند جذبی چند تایی با شدت قابل توجه در ناحیه ۴۵۰-۷۵۰ nm و یک باند جذبی ضعیف در ناحیه ۸۵۰-۱۱۰۰ nm را نشان می‌دهند. این باندهای جذبی می‌توانند به ترتیب به انتقالات ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ (ν_1) و ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_2) [۱۲] نسبت داده شوند و حاکی از حضور یون کبالت در یک محیط کئوردیناسیون چهار وجهی باشند، که شکافتگی آنها می‌تواند مربوط به کوپلاژ اسپین-اوربیت باشد. همچنین با توجه به این که تحت این شرایط تقارن کمپلکس‌ها نمی‌تواند بیشتر از C_{2v} باشد. تقارن پایین کمپلکس‌ها دلیل دیگر این شکافتگی می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از طیف‌های الکترونی در حلال CH₃CN و در حالت جامد و نیز یکسان بودن رنگ کمپلکس‌ها در حالت جامد و محلول، انتظار می‌رود که محیط کئوردیناسیون آنها نیز در حالت جامد و محلول یکسان باشند.

۳-۳- مطالعات بلورشناسی اشعه X برای لیگاند L

نمودار ORTEP و نمایش دیاگرام انباشتگی و آرایش حلقه‌های فنیلی این لیگاند در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین برخی طول پیوندها و زوایای پیوندی، این لیگاند در جدول ۹ آورده شده است. بررسی ساختار کریستالی لیگاند L نشان می‌دهد که واکنش $[2 + 2]$ صورت گرفته و لیگاند تترا آزا توانایی اتصال به دو مرکز فلزی را دارا است. طول پیوندهای کربن-نیتروژن برابر در محدوده 1.4666Å - 1.4592Å هستند که در محدوده پیوندهای نظیر گزارش شده در مقالات علمی قرار می‌گیرند [۱۲]. با توجه به مقادیر جدول ۹ لیگاند L دارای محور دوران مرتبه دو است که از حفره ی ماکروسیکل عبور می‌کند همچنین حلقه‌های فنیلی که به عنوان رابط بین سایت های کئوردیناسیونی ماکروسیکل هستند موازی نبوده و زاویه بین سطوح آنها $71/19^\circ$ می‌باشد (شکل ۴).



شکل ۳- نمایش ORTEP لیگاند



شکل ۴- نمایش محور دوران مرتبه دو و زاویه بین سطوح حلقه های فنیلی لیگاند L

جدول ۹- برخی از طول ها (Å) و زوایای پیوندی (°) لیگاند L

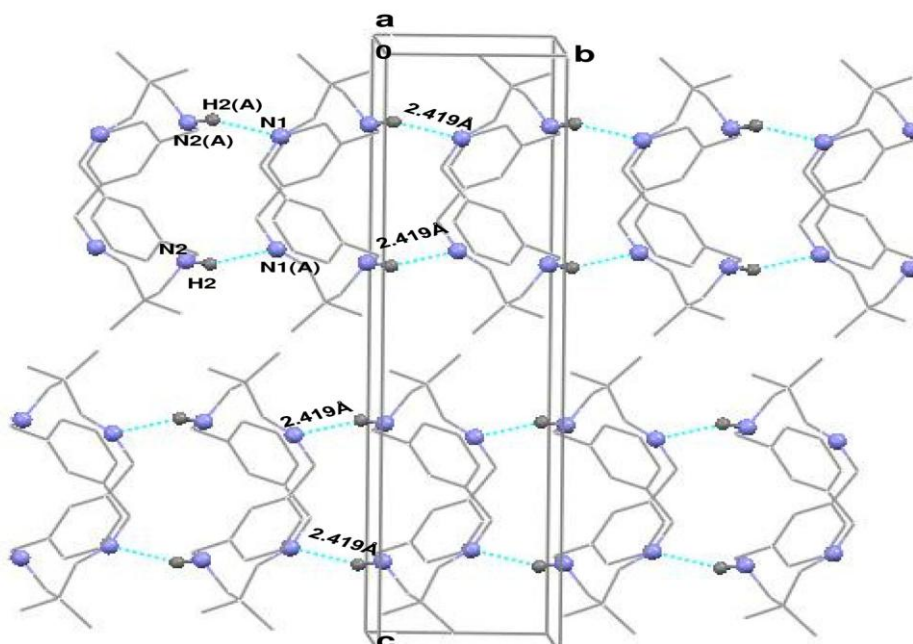
طول پیوندها			
N1-C7	1.4624	N2-C11	1.4592
N1(A)-C7(A)	1.4624	N2(A)-C11(A)	1.4592
N1-C8	1.4623	N2-C13	1.4666
N1(A)-C8(A)	1.4623	N2(A)-C13(A)	1.4666
زوایای پیوندی			
C7-N1-C8	112.80	C11-N2-C13	111.98
C7-N1-H1	110	C11-N2-H2	110
C8-N1-H1	108	C13-N1-H2	106
N1-C7-C1	118.62	N2-C13-C5(A)	111.95
N1-C8-C9	112.94	N2-C11-C9	113.41
N1-C8-H8A	109	N2-C11-H11A	112
N1-C8-H8B	109	N2-C11-H11B	108
N1-C7-H7A	108	N2-C13-H13A	109
N1-C7-H8B	108	N2-C13-H13B	109

Symmetry Code: -x,y,1/2-z

جدول ۱۰ داده‌های پیوندهای هیدروژنی لیگاند را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۵ آورده شده است هر مولکول به وسیله پیوندهای هیدروژنی که از طریق دو اتم نیتروژن متقارن و دو اتم هیدروژن آمینی متقارن تشکیل می‌شود به دو مولکول مجاور متصل می‌گردد و تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی می‌دهند که ساختارهای لایه‌ای یک بعدی را در جهت محور *b* کریستالوگرافی تشکیل می‌دهند. این لایه‌ها به وسیله اتصالات کوتاه در جهت محورهای *a* و *c* کریستالوگرافی گسترش می‌یابند

جدول ۱۰- داده‌های پیوندهای هیدروژنی لیگاند

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N2-H2...N1(A)	0.90	2.419	3.2709	159
N2(A)-H2(A)...N1	0.90	2.419	3.2709	159

شکل ۵- نمایش ساختار لایه‌ای پیوند هیدروژنی لیگاند در امتداد محور کریستالی *b*

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، لیگاند ماکروسیکل L با پتانسیل کئوردینه شدن به دو مرکز فلزی از واکنش تراکمی [2 + 2] ۱-۳ بنزن دی کربالدهید و ۲-۲ دی متیل پروپیلن دی آمین در رقت بالا سنتز شد. کمپلکس‌های [Co₂LBr₂OH]Br و [Co₂LI₂OH]I، از واکنش ۱ مول محلول لیگاند در اتانول با ۲ مول محلول اتانولی نمک‌های (X = Br, I) CoX₂ تهیه شدند. لیگاند ماکروسیکل سنتز شده و کمپلکس‌های بدست آمده از آن با استفاده از روشهای مختلف فیزیکی شیمیایی شناسایی و بررسی شدند. بررسی داده های NMR مربوط به پروتون‌های آلیفاتیکی و آروماتیکی لیگاند ماکروسیکل نشان دهنده تقارن بالا برای ساختار ترکیب است. داده‌های پیوندهای هیدروژنی نشان می دهد که هر مولکول از طریق دو اتم نیتروژن و دو اتم هیدروژن به دو مولکول مجاور متصل می‌گردد که یک ساختار لایه‌ای یک بعدی را گسترش می دهند. نتایج حاصل از طیف سنجی FT-IR، uv-Vis و آنالیز عنصری کمپلکس‌ها، نشان میدهد این کمپلکس‌ها دارای کئوردیناسیون مشابهی بوده و لیگاند در این کمپلکس‌ها خنثی می‌باشد. همچنین با کاهش قدرت الکترون‌گاتیویته هالیدها و با تغییر میدان لیگاند جابجایی گروه N-H به سمت اعداد موجی پایین بیشتر می‌شود که می‌تواند نشان دهنده کئوردینه شدن هالیدها به فلز باشد.

۵- تقدیر و تشکر

این کار با حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه محقق اردبیلی انجام شده است که از سازمان مذکور کمال تشکر را داریم.

۶-مراجع

- [1] D. E. Fenton, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 159-168.
- [2] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 2156-2175.
- [3] A. L. Vance, N. W. Alcock, D. H. Busch, J. A. Heppert, Inorg. Chem. **36** (1997) 5132-5134.
- [4] Z. Wang, J. Reibenspies, A. E. Martell Inorg. Chem. **36** (1997) 629-636.
- [5] L. Cronin, P. A. McGregor, S. Parsons, S. Teat, R.O. Gould, V. A. White, N. J. Long, N. Robertson, Inorg. Chem. **43** (2004) 8023-8029.
- [6] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y. Park, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 3031-3037.
- [7] U. Beckmann, S. Brooker, C. V. Depree, J. D. Ewing, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2003) 1308-1313.

- [8] H. Okawa, J. Nishio, M. Obha, M. Tadokoro, N. Matsumato, M. koikawa, S. kida, D. E. Fenton, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2949-2957.
- [9] J. J. Zhang, W. Zhang, Q. Luo, Y. H. Mei, *Polyhedron* **18** (1999) 3637-3642.
- [10] Ph. G. Owston, R. Peters, , E. Ramsammy, P. A. Tasker, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 1218-1220.
- [11] K. Henrick, P. M. Judd, Ph. G. Owston, R. Peters, P. A. Tasker, R. W. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1253-1254.
- [12] A. A. Khandar, K. Kirschbaum, M. Abedi, K. Mock, G. Tracy, V. Spasojevic, *New J. Chem.*, 2015 (**39**) 2822-2831
- [13] P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *chem. Soc. Rev.* **29** (2000) 75-86.
- [14] L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, M. K. park, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3117-3125.
- [15] T. A. Kaden, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 371-389.
- [16] U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, S. Aime, M. Botta, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2906-2916.
- [17] S. R. Korupoju, N. Mangayarkarasi, S. Ameerunisha, E. J. Valente, P. S. Zacharias, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 2845-2852.
- [18] R. Z. Liao, J. G. Yu, F. Himo, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 1442-1448.
- [19] C. T. Liu, Al. A. Neverov, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **130**(2008) 13870–13872.
- [20] W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [21] CrysAlis RED and CrysAlis CCD, Version 1.171.33.33, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England, 2006.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [23] M. Abedi, K. Kirschbaum, A. N. Shamkhali, C. R. Brue, A. A. Khandar, *Polyhedron* **109** (2016) 176-181.
- [24] M. Abedi, A. N. Shamkhali, R. J. Butcher, A. A. Khandar, P. Garczarek, G. Mahmoudi, S. A. Hosseini-Yazdi, *Polyhedron* **119** (2016) 98-105.

[۲۵] م. حسینی صدر، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۸ بهار ۱۳۹۵ ص ۱۶۵.