

## تهیه، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس جدید حاوی نیکل (II) و طلا (III) با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تتراکیس(۲-پیریدیل) پیرازین (tppz)

صدیقه کارگلر<sup>۱</sup>، ربابه علیزاده<sup>۱\*</sup>، وحید امانی<sup>۲</sup>، حمیدرضا خواصی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

<sup>۳</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۲/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۸

### چکیده

کمپلکس جدید  $[Ni(tppz)_2][AuCl_4]_2$  (۱) از واکنش نمک‌های  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  (در حلال استونیتریل) و نمک نیکل (II) کلرید (در حلال دی متیل فرمامید DMF) با لیگاند هتروسیکل چند حلقه‌ای ۲،۳،۵،۶-تتراکیس(۲-پیریدیل) پیرازین (tppz) (در حلال کلروفرم) تهیه و به وسیله تجزیه عنصری و طیف‌سنجی‌های UV-Vis، زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت. علاوه بر این ساختار بلوری این کمپلکس به وسیله پراش پرتو X- از تک بلور تعیین شد. بررسی آنالیز کریستالوگرافی این کمپلکس بیان‌گر این موضوع است که تک بلور این ترکیب در گروه فضایی Pcnb از سیستم بلوری اورتورومبیک، با ابعاد سلولی  $a = 9.7926(6) \text{ \AA}$ ،  $b = 18.0710(10) \text{ \AA}$  و  $c = 29.249(2) \text{ \AA}$  و نیز زاویه‌های  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ ، متبلور شده است. این کمپلکس از یک بخش کاتیونی  $[Ni(tppz)_2]^+$  و یک بخش آنیونی  $[AuCl_4]^-$  تشکیل شده است. عدد کوئوردیناسیون اتم‌های نیکل و طلا در بخش کاتیونی و آنیونی به ترتیب شش و چهار می‌باشد. اتم‌های نیکل و طلا به ترتیب دارای ساختار هشت وجهی و مسطح مربعی کج شکل می‌باشند. ساختار بلوری این کمپلکس به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی C-H...Cl و C-H...N و برهم‌کنش‌های C-H... $\pi$  و Au-Cl... $\pi$  پایدار شده است.

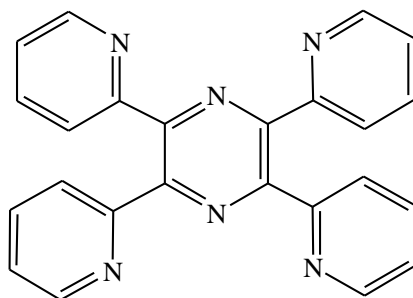
**کلمات کلیدی:** کمپلکس نیکل (II) و طلا (III)، لیگاند ۲،۳،۵،۶-تتراکیس(۲-پیریدیل) پیرازین (tppz)، ساختار بلوری، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های C-H... $\pi$  و Au-Cl... $\pi$ ، طیف‌سنجی لومینسانس.

### ۱- مقدمه

کمپلکس‌های طلا (III) با لیگاندهای دارای اتم‌های نیتروژن و اکسیژن، بسیار مورد توجه می‌باشند. تنوع لیگاندهای نیتروژن‌دار به‌ویژه هتروسیکل‌ها، طبقه‌ای از ترکیبات با نام مشتقات حلقه‌ای طلا<sup>۱</sup> را با خواص ضد سرطانی بوجود آورده است [۱ و ۲].

علاوه بر این مشخص شده که کمپلکس‌های تهیه شده با لیگاندهای نیتروژن دار چنددندانه کاربردهای درمانی و فوتوفیزیکی دارند [۳]. کمپلکس‌های مختلفی از طلا (III) با لیگاندهای تک دندانه نیتروژن دار سنتز و شناسایی شده است، به عنوان مثال کمپلکس‌های دارای لیگاند فنانتریدین  $[Au(phend)Cl_3]$  و  $[Au(phend)Br_3]$  [۴ و ۵] و نیز کمپلکس‌های متنوع با انواع لیگاندهای ناجور حلقه‌ای شامل ۲-فنیل پیریدین [۶]، ۲-بنزیل پیریدین [۷]، ۲-فنوکسی پیریدین [۸]، ۲-بنزویل پیریدین<sup>۲</sup> [۹]، ۲-فنیل تiazول<sup>۳</sup> [۱۰] و ۱-اتیل-۲-فنیل ایمیدازول [۱۱] تهیه شده است.

از سوی دیگر تعداد کمپلکس‌های نیکل بسیار زیاد است. بالاترین عدد کوئوردیناسیون در این کمپلکس‌ها شش است. نیکل (II) دارای کمپلکس‌هایی با عدد کوئوردیناسیون پنج و چهار، با شکل هندسی چهار وجهی و مسطح مربعی نیز وجود دارد. کمپلکس‌های مختلفی از نیکل (II) با لیگاندهای نیتروژن دار چند دندانه‌ای تهیه و شناسایی شده‌اند. لیگاندهای چند دندانه‌ای مشتق شده از پیریدین نقش اساسی در شیمی معدنی دارند. لیگاندهای سه‌دندانه‌ای منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی با شیمی فضایی هشت وجهی می‌شوند. لیگاند هتروسیکل چند حلقه‌ای ۲،۳،۵،۶-تتراکیس (۲-پیریدیل) پیرازین یا (tppz) اولین بار در سال ۱۹۵۹ توسط گودوین<sup>۴</sup> و لاینز<sup>۵</sup> تهیه و گزارش شده است [۱۲] (شما ۱).



شما ۱: لیگاند ۲،۳،۵،۶-تتراکیس (۲-پیریدیل) پیرازین (tppz)

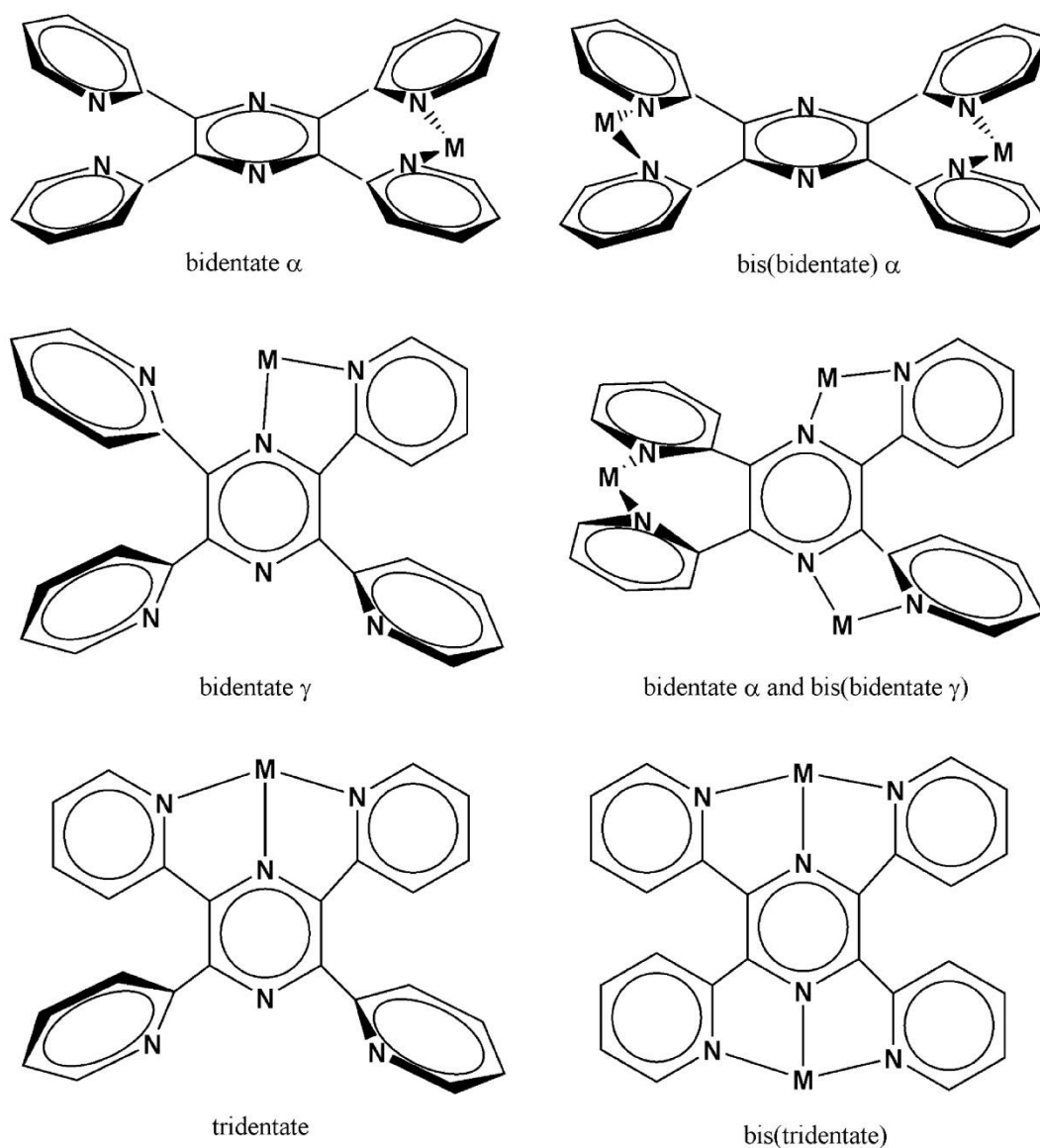
شش اتم نیتروژن در این لیگاند به صورت باز لوئیس عمل می‌کنند. مدل‌های متنوعی از نحوه کوئوردیناسیون شدن لیگاند tppz با یون‌های فلزی گزارش شده است (شکل ۱). در واقع با وجود محدودیت‌های هندسی tppz، این لیگاند می‌تواند به عنوان یک لیگاند بیس (سه‌دندانه) عمل کند، در ساختار جامدهای گسترده مورد توجه قرار گیرد و تولید کمپلکس‌هایی کند که خصوصیات الکترونیکی و مغناطیسی جالبی از خود نشان می‌دهد [۱۳]. کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاند tppz به دلیل کاربرد ویژه در مواد ابرمولکولی با خواص فوتوفیزیکی و مغناطیسی مطلوب، ترکیبات ابرمولکولی چند فلزی و پلیمرهای کوئوردیناسیونی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴-۱۶].

<sup>2</sup>- 2-benzoylpyridine

<sup>3</sup>- 2-phenylthiazole

<sup>4</sup>-Goodwin

<sup>5</sup>-Lions



شکل ۱: نحوه‌ی کوئوردینه شدن لیگاند tppz با کاتیون‌های فلزی [۱۳].

براساس بررسی‌های انجام شده و نظر به اهمیت کمپلکس‌های دارای طلا و به خصوص کمپلکس‌های طلا(III) و با توجه به نقش لیگاند ۲،۳،۵،۶-تتراکیس (۲-پیریدیل) پیرازین (tppz) به عنوان واحد ساختاری در ساخت مواد ابر مولکولی و کاربردهای ویژه آن، کمپلکس جدیدی از نمک طلا(III)، (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) و نمک نیکل(II)، (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) با لیگاند tppz سنتز، شناسایی و به روش پراش پرتو-X تعیین ساختار شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این تحقیق ترکیب‌های اسید آئوریک سه‌آبه ۹۸٪  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ، نیکل (II) کلرید شش‌آبه  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  و ۲،۳،۵،۶-تترا (۲-پیریدیل) پیرازین (tppz)، از شرکت آلدریچ و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف زیرقرمز با استفاده از قرص KBr و با استفاده از دستگاه FT-IR پرکین المری مدل RXI ثبت شد. قرص هر نمونه به‌وسیله‌ی مقدار کافی از نمونه به‌همراه پتاسیم برومید KBr با فشار ۱۰ تن به‌وسیله‌ی دستگاه پرس تهیه شد. طیف‌های تمام نمونه‌ها قبل و بعد از واکنش با روش عبور<sup>۷</sup> در ناحیه اعداد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. طیف الکترونی در حلال DMF و دستگاه طیف‌بینی UV مدل Analytik jena Specord 205 ثبت شد. آنالیز عنصری (CHN) گزارش شده نیز با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O Rapid analyzer ثبت و گزارش شده است. برای تعیین نقطه ذوب کمپلکس سنتز شده از دستگاه Electrothermal مدل Barnstead 9100 استفاده شد. پراش پرتو-X از تک بلور کمپلکس سنتز شده  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  به‌وسیله‌ی دستگاه STOE IPDS(II) و CCD area detector Diffractometer انجام گرفت.

۲-۲- تهیه کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱)

واکنش بین نمک‌های  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  و نیکل (II) کلرید شش‌آبه با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا (۲-پیریدیل) پیرازین به ترتیب به نسبت مولی ۲:۱:۲ انجام گرفت. بدین ترتیب که محلول‌هایی از این سه ماده، با حلال‌های مختلف تهیه شد، ابتدا ۰/۰۵۰ گرم (۰/۱۲۷ میلی‌مول) اسید آئوریک در ۳ ml حلال استونیتریل حل و با محلولی از ۰/۰۱۵ گرم (۰/۰۶۳۵ میلی‌مول) نیکل (II) کلرید شش‌آبه در ۲ ml دی‌متیل فرمامید (DMF)، مخلوط شد تا یک محلول شفاف نارنجی رنگ به دست آید، سپس ۰/۰۴۹ گرم (۰/۱۲۷ میلی‌مول) از لیگاند ۲،۳،۵،۶-تترا (۲-پیریدیل) پیرازین (tppz) حل شده در ۲ ml کلروفرم به محلول شفاف که مخلوط دو نمک فلزی بود اضافه شد. به محض اضافه کردن لیگاند به مخلوط فلزی، رسوب نارنجی رنگی حاصل شد که این رسوب نارنجی رنگ با اضافه کردن ۴ ml حلال دی‌متیل فرمامید (DMF)، حرارت در دمای  $50^\circ\text{C}$  و هم زدن به مدت ۲۰ دقیقه به‌صورت محلول به رنگ نارنجی شفاف در آمد. برای تهیه تک بلور مناسب از کمپلکس تهیه شده جهت تعیین ساختار به‌وسیله‌ی پراش پرتو-X به‌روش تبخیر آرام، محلول به دست آمده را صاف کرده و در بشری تمیز و بدون خراش با درپوش روزنه‌دار در محیط به‌طور کامل ثابت قرار داده شد. بعد از ۵۰ روز بلورهای زرشکی رنگ کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$

1. Perkin-Elmer
2. Transmittance

تشکیل شد. بلورهای تشکیل شده را صاف کرده و پس از خشک کردن به روش‌های مختلف طیف‌بینی و آنالیز عنصری مورد بررسی و شناسایی کیفی و کمی قرار گرفت. این کمپلکس در دمای بالای  $300^{\circ}\text{C}$  تجزیه می‌شود. نتایج تجزیه عنصری برای  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{C}_{18}\text{N}_{12}\text{Ni}$  (وزن مولکولی ۱۵۱۳/۰۹)، تئوری: C: ۳۸/۱۰، H: ۲/۱۱، N: ۱۱/۱۰. تجربی: C: ۳۷/۸۲، H: ۲/۰۹، N: ۱۱/۰۳. UV-Vis (DMF, nm): ۲۷۷، ۳۱۵. FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۱۰۰ (w)، ۱۶۶۶ (m)، ۱۵۹۲ (s)، ۱۴۶۹ (w)، ۱۴۰۰ (s)، ۱۲۰۵ (m)، ۱۱۴۸ (m)، ۱۰۹۳ (w)، ۷۹۲ (m)، ۷۴۴ (m)، ۶۶۲ (w)، ۵۵۷ (m).

### ۳- بلورشناسی با پراش پرتو ایکس

داده‌های پراش پرتو ایکس برای کمپلکس (۱) در دمای ۲۹۸ کلوین با استفاده از تکنیک اسکن چرخشی در دستگاه پراش STOE IPDS II مجهز شده به یک تکفام ساز گرافیتی  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) جمع آوری شد. یکپارچه‌سازی داده‌ها و تصحیح جذب عددی آن‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای X-SHAPE و X-RED انجام شد [۱۷ و ۱۸]. ساختار به دست آمده با استفاده از روش مستقیم با نرم‌افزار SHELX-97 حل شد [۱۹]. کلیه اتم‌های غیر هیدروژنی با استفاده از مجذور مربعات ماتریکس کلی بر پایه  $F^2$  با استفاده از نرم‌افزار SHELXL به صورت آنیزوتروپی به دست آورده شد. تابع  $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$  با استفاده از مقدار  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o)^2 + (0.0399P)^2]$  که  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  در این رابطه مقدار  $P$  برابر است با استفاده از نرم‌افزار PLATON رسم شد [۲۱]. داده‌های بلوری مربوط به کمپلکس (۱) در جدول ۱ ارائه شده است.

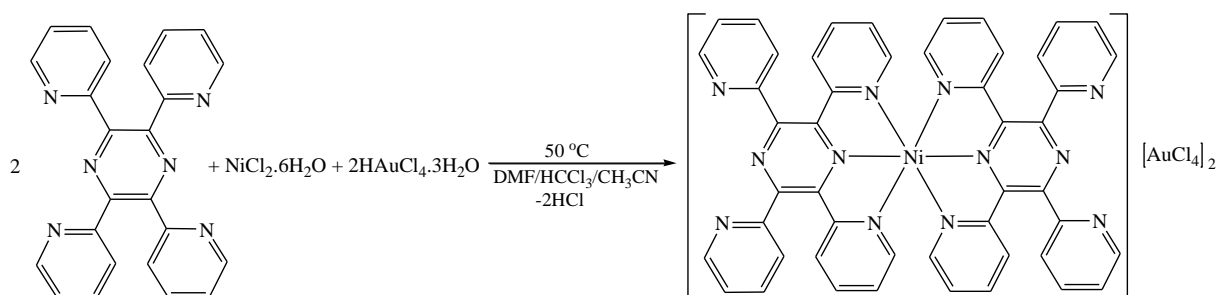
جدول ۱: داده‌های بلوری کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$

Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{C}_{18}\text{N}_{12}\text{Ni}$
Formula weight	1513.09
Crystal system	Orthorhombic
Space group, Z	$Pcnb$ , 4
Unit cell dimension	
<i>a</i>	9.7926 (6) $\text{\AA}$
<i>b</i>	18.0710 (10) $\text{\AA}$
<i>c</i>	29.249 (2) $\text{\AA}$
$\alpha, \beta, \gamma$	$90^{\circ}$
Unit cell volume	5176.0(6) $\text{\AA}^3$
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$
Absorption Coefficient	6.476 $\text{mm}^{-1}$
<i>F</i> (000)	2904
Crystal size / $\text{mm}^3$	0.20 × 0.11 × 0.10
$\theta$ range for data collection	1.79 to 26.00
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 22$ $-36 \leq l \leq 36$
Reflections collected / Unique	40760 / 5089, [ $R(\text{int}) = 0.1503$ ]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Goodness-of-fit on $F^2$	0.962
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0614$ , $wR_2 = 0.0918$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.1193$ , $wR_2 = 0.1064$

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

##### ۴-۱- تهیه کمپلکس و بررسی طیف ها

کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱) از واکنش بین ترکیبات اسید آئوریک  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  و نیکل (II) کلرید  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  با لیگاند ۲،۳،۵،۶-تتراکیس (۲-پیریدیل) پیرازین (tppz) به ترتیب با نسبت‌های مولی ۲:۱:۲ مطابق شکل ۲ و در مخلوط حلال‌های استونیتریل، کلروفرم و دی‌متیل فرمامید تهیه شد.



شکل ۲: روش تهیه کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$

نتایج تجزیه عنصری و داده‌های طیف زیر قرمز این کمپلکس در قسمت تجربی آورده شده است. هم‌خوانی کامل تجزیه عنصری این کمپلکس با مقدار تئوری نشان دهنده‌ی خالص بودن و یکسان بودن بلورهای این کمپلکس می‌باشد.

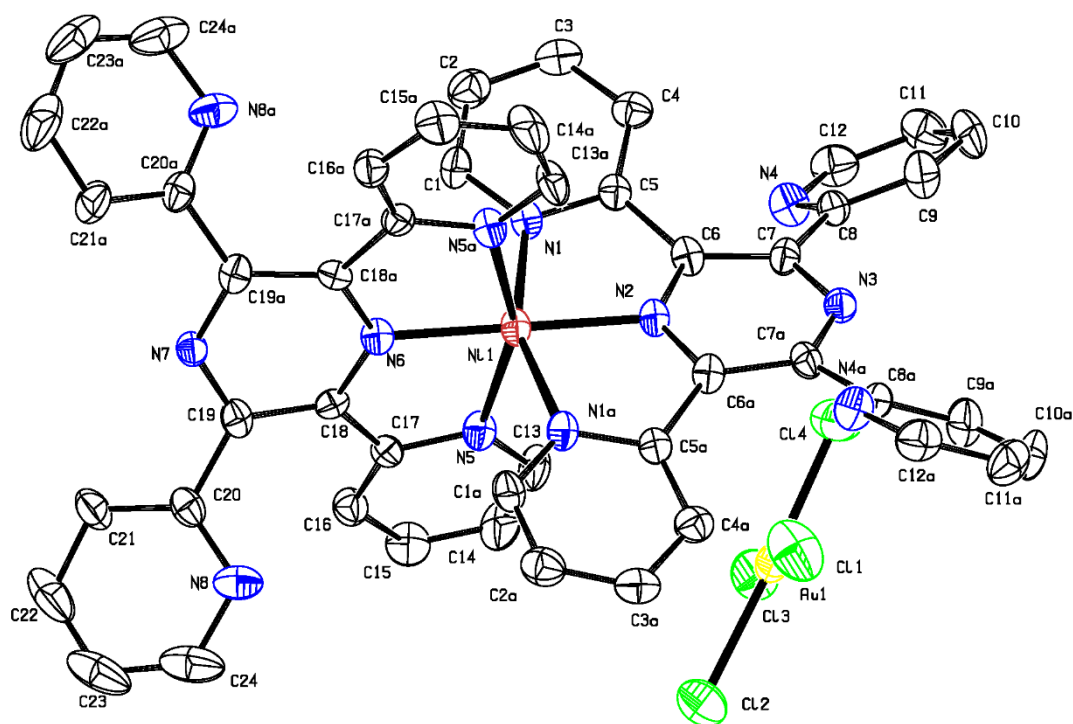
در طیف زیرقرمز این کمپلکس، نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه حدود  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H حلقه‌های آروماتیکی است. ارتعاشات کششی  $\nu(\text{C}=\text{N})$  و  $\nu(\text{C}=\text{C})$  حلقه‌های پیریدینی در گستره‌ی ۱۴۰۰ تا  $1612 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک‌های ظاهر شده در گستره‌ی ۵۱۷ تا  $1000 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات خمشی  $\delta(\text{C}=\text{C}=\text{N})$  و  $\delta(\text{C}=\text{C}=\text{N})$  حلقه‌های پیریدینی و پیرازینی می‌باشند [۲۲]. همان‌طور که انتظار می‌رود ارتعاشات کششی پیوندهای Ni-N و Au-Cl در ناحیه Far-IR ظاهر شده که در این طیف مشاهده نمی‌شود [۲۳ و ۲۴].

به منظور بررسی جذب کمپلکس مورد بحث، محلول‌های  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  از کمپلکس ۱ و لیگاند tppz در حلال دی‌متیل فرمامید تهیه و طیف‌های جذبی آن‌ها در ناحیه UV مورد بررسی قرار گرفت. طیف الکترونی لیگاند دارای دو نوار با بیشترین جذب در ناحیه‌های ۲۷۰ و ۳۲۰ nm می‌باشد که مربوط به انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  است. در مورد کمپلکس مورد نظر، جابه‌جایی این نوارها به ناحیه‌های ۲۷۷ و ۳۱۵ nm تأییدی بر کوئوردینه شدن لیگاند به فلز است [۲۲].

۴-۲- بررسی ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱)

جدول‌های ۲ و ۳ به ترتیب طول و زاویه‌های پیوندی و شکل ۳ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱) را نشان می‌دهد. واحد بی‌تقارن این کمپلکس شامل نصف کاتیون  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2]^{2+}$  و یک آنیون  $[\text{AuCl}_4]^-$  می‌باشد. در قسمت کاتیونی این کمپلکس، به هر اتم نیکل شش اتم نیتروژن از دو لیگاند tppz کوئوردینه شده و تشکیل شکل هندسی هشت وجهی انحراف یافته را نموده است. در قسمت آنیونی این کمپلکس نیز به هر اتم طلا چهار اتم کلر کوئوردینه شده و تشکیل شکل هندسی مسطح مربعی کمی انحراف یافته را نموده است. اگرچه ساختار هشت‌وجهی برای کمپلکس‌های نیکل (II) شش کوئوردینه قابل انتظار است اما زاویه کوچک ناشی از کی‌لیت شدن لیگاند (tppz)، ساختار هشت‌وجهی انحراف یافته را به این کمپلکس تحمیل می‌کند. لیگاند مورد استفاده در این کمپلکس شش دندانه می‌باشد اما به صورت سه دندانه عمل کرده و از طریق نیتروژن‌های خود به فلز کوئوردینه شده و سه دندانه دیگر در انتها به صورت غیر کوئوردینه باقی مانده است. به علت متفاوت بودن زاویه‌ها و طول پیوندها در کمپلکس تهیه شده هندسه کوئوردیناسیون اطراف  $\text{Ni}^{2+}$  هشت‌وجهی انحراف یافته می‌باشد. در این کمپلکس زاویه‌های پیوندی کی‌لیت (N-Ni-N) به علت اثرات فضایی لیگاند حجیم از  $90^\circ$  (زاویه هشت‌وجهی منظم) انحراف دارد. همان‌گونه که ذکر شد و در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود در کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  یون  $\text{Ni}^{2+}$  به وسیله شش اتم N از دو لیگاند tppz احاطه شده است. در هر قسمت دو اتم N پیریدینی و یک N پیرازینی به  $\text{Ni}^{2+}$  کوئوردینه شده است. طول پیوند نیکل (II) با نیتروژن‌های پیریدینی برابر با  $\text{Ni1-N1} = 2.093(8)$  و  $\text{Ni1-N5} = 2.118(7)\text{\AA}$  است در حالی که طول پیوند نیکل (II) با نیتروژن‌های پیرازینی برابر با  $\text{Ni1-N2} = 2.007(9)$  و  $\text{Ni1-N6} = 2.001(9)\text{\AA}$  می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود طول پیوندهای نیکل (II) با نیتروژن‌های پیرازینی اندکی کوتاهتر از طول پیوندهای نیکل (II) با نیتروژن‌های پیریدینی است [۲۵]. زاویه دهانه (biteangle) هر حلقه N-Ni-N نیز برابر با  $\text{N5-Ni1-N6}$  و  $\text{N1-Ni1-N2} = 78.47(17)$  و  $77.72(17)^\circ$  می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود زاویه دهانه در این موارد کوچکتر از  $90^\circ$  است و این نشان‌دهنده پیچش در هر حلقه کی‌لیت است. همچنین حلقه‌های پیریدینی آزاد با حلقه پیرازینی که از یک سمت به نیکل (II) کوئوردینه شده است در یک صفحه قرار نمی‌گیرد. از سوی دیگر حلقه‌های پیریدینی که به نیکل (II) کوئوردینه شده نیز نسبت به حلقه پیرازین پیچش نشان می‌دهد اما پیچش آن‌ها کمتر از حلقه‌های پیریدینی آزاد است. دو گروه کمپلکس آنیونی  $[\text{AuCl}_4]^-$  به صورت جفت یون در اطراف کمپلکس نیکل قرار گرفته‌اند که اندازه‌ی طول پیوندهای طلا با کلر (چون در واحد بی‌تقارن این کمپلکس یک آنیون  $[\text{AuCl}_4]^-$  وجود دارد اندازه‌ی طول و زاویه‌های پیوندی در هر دو کمپلکس با هم برابرند بنابراین یکی از آن‌ها را بحث می‌کنیم) برابر است با  $\text{Au1-Cl1} = 2.269(3)$ ،  $\text{Au1-Cl2} = 2.271(3)$ ،  $\text{Au1-Cl3} = 2.271(3)\text{\AA}$  و  $\text{Au1-Cl4} = 2.260(3)\text{\AA}$

همان طور که از طول پیوندها مشخص است، این پیوندها به طور تقریب به هم نزدیک هستند که تأیید کننده شکل هندسی مسطح مربعی کمی انحراف یافته برای آنیون  $[\text{AuCl}_4]^-$  می باشد. از سوی دیگر زاویه های پیوندی برای کمپلکس آنیونی  $[\text{AuCl}_4]^-$  نیز برابر است با:  $\text{Cl1-Au1-Cl2} = 90.30(12)$ ،  $\text{Cl1-Au1-Cl3} = 178.33(12)$ ،  $\text{Cl1-Au1-Cl4} = 90.76(13)$ ،  $\text{Cl2-Au1-Cl3} = 90.29(10)$ ،  $\text{Cl2-Au1-Cl4} = 177.30(11)$  و  $\text{Cl3-Au1-Cl4} = 88.73(12)^\circ$ . همان طور که از زاویه های پیوندی مشخص است کمی از  $90^\circ$  انحراف داشته که تأیید کننده این است که ساختار کمپلکس آنیونی  $[\text{AuCl}_4]^-$  مسطح مربعی کمی انحراف یافته می باشد.



شکل ۳: ساختار بلوری کمپلکس (۱)

جدول ۲: طول پیوندها (Å) در کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱)

Ni1-N1	2.093(8)	Au1-Cl1	2.269(3)
Ni1-N2	2.007(9)	Au1-Cl2	2.271(3)
Ni1-N5	2.118(7)	Au1-Cl3	2.271(3)
Ni1-N6	2.001(9)	Au1-Cl4	2.260(3)



جدول ۳: زاویه‌های پیوندی (°) در کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{AuCl}_4]_2$  (۱)

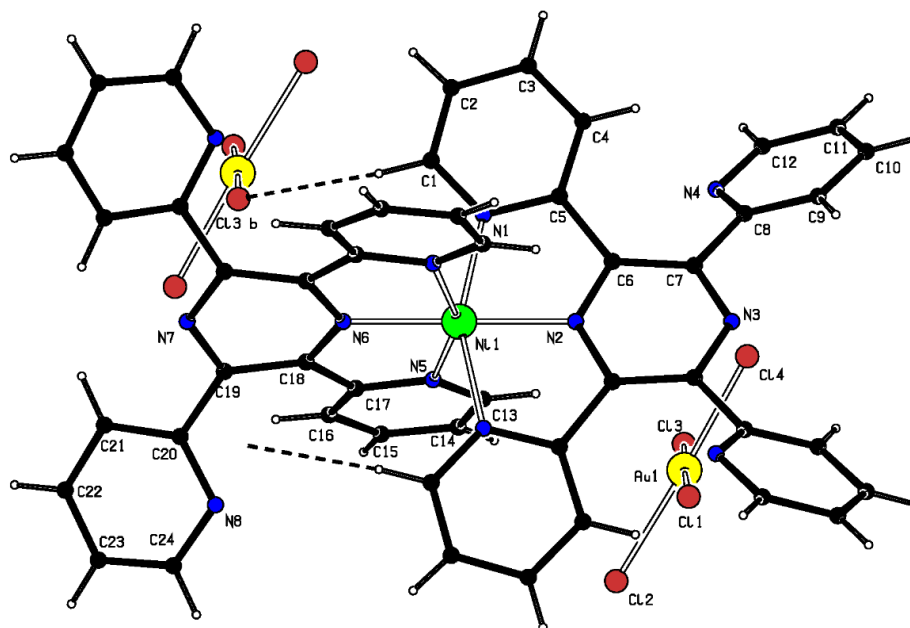
N1-Ni1-N2	78.47(17)	N1a-Ni1-N5a	94.8(3)
N1-Ni1-N5	94.8(3)	Ni1-N1-C1	125.8(6)
N1-Ni1-N6	101.53(17)	Ni1-N1-C5	113.8(6)
N1-Ni1-N1a	156.9(2)	Ni1-N2-C6	118.4(5)
N1-Ni1-N5a	90.0(3)	Ni1-N5-C13	127.4(6)
N2-Ni1-N5	102.28(17)	Ni1-N5-C17	113.8(6)
N2-Ni1-N6	180.00(2)	Ni1-N6-C18	118.5(5)
N2-Ni1-N1a	78.47(17)	Cl1-Au1-Cl2	90.30(12)
N2-Ni1-N5a	102.28(17)	Cl1-Au1-Cl3	178.33(12)
N5-Ni1-N6	77.72(17)	Cl1-Au1-Cl4	90.76(13)
N5-Ni1-N1a	90.0(3)	Cl2-Au1-Cl3	90.29(10)
N5-Ni1-N5a	155.5(2)	Cl2-Au1-Cl4	177.30(11)
N6-Ni1-N1a	101.53(17)	Cl3-Au1-Cl4	88.73(12)
N6-Ni1-N5a	77.72(17)		

Symmetry Code: a (-x, 3/2-y, z)

جدول ۴، اندازه طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی و شکل ۴، پیوندهای هیدروژنی کمپلکس (۱) را نشان می‌دهد. در این کمپلکس پیوندهای هیدروژنی  $\text{C1-H1}\dots\text{Cl3}$  و  $\text{C4-H4}\dots\text{N4}$  و برهم‌کنش‌های  $\text{C-H}\dots\pi$  و  $\text{Au-Cl}\dots\pi$  (بین اتم Cl1 و حلقه پیرازینی،  $\text{Cg6: N2-C6-C7-N3-C7a-C6a}$ ) وجود دارد (جدول‌های ۵ و ۶). این پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های ذکر شده موجب پایداری ساختار بلوری این کمپلکس می‌شوند. انباشتگی این کمپلکس در سلول واحد، در شکل ۵ نشان داده شده است.

جدول ۴: اندازه‌های طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس (۱)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symmetry codes
C1-H1...Cl3	0.93	2.760	3.606	152	x,1-y,2-z-
C4-H4...N4	0.93	2.440	2.937	113	-



شکل ۴: پیوند هیدروژنی در کمپلکس (۱)

جدول ۵: اطلاعات برهم کنش C-H... $\pi$  (Å, °) در کمپلکس (۱)

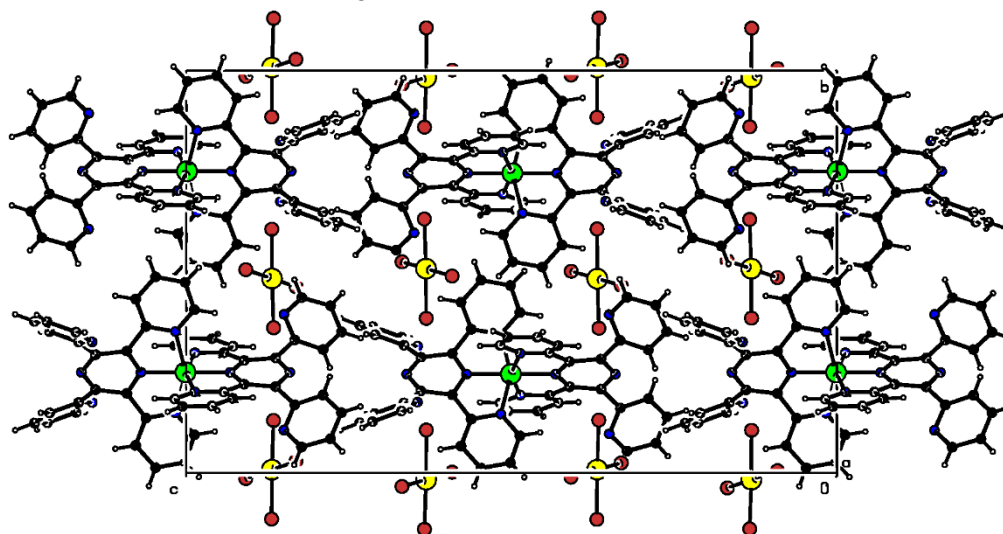
X-H...Cg(i)	H...Cg (Å)	X...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	Symmetry code
C15-H15...Cg5	2.98	3.769(10)	143	-x,1-y,2-z

Cg5: N1-C1/C5

جدول ۶: اطلاعات برهم کنش Au-Cl... $\pi$  (Å, °) در کمپلکس (۱)

Y-X...Cg(i)	X...Cg (Å)	Y...Cg (Å)	Y-X...Cg (°)	Symmetry code
Au1-Cl1...Cg6	3.731(5)	5.059(3)	112.70(14)	-x,3/2-y,z
Au1-Cl1...Cg6	3.731(5)	5.059(3)	112.70(14)	-

Cg6: N2-C6-C7-N3-C7a-C6a



شکل ۵: انباشتگی کمپلکس (۱) در سلول واحد.

## ۵- اطلاعات تکمیلی

کمپلکس (۱) با شماره ۱۵۶۵۹۹۸ در مرکز داده‌های بلوری کمبریج ثبت شده است (CCDC). اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این کمپلکس در پایگاه اینترنتی [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) قابل دسترس می‌باشد.

## ۶- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی کمپلکس جدید  $[Ni(tppz)_2][AuCl_4]_2$  (۱) تهیه و سپس به وسیله‌ی تجزیه عنصری و تکنیک‌های طیف‌سنجی متعدد مورد شناسایی قرار گرفت. علاوه بر این ساختار بلوری این کمپلکس به وسیله‌ی پراش پرتو-X بلور تعیین شد. مطالعات بلورشناسی نشان داد که ساختار بلوری این کمپلکس به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی C-H...Cl و C-H...N و برهم کنش‌های C-H... $\pi$  و Au-Cl... $\pi$  پایدار شده است.

## ۷- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه‌های دامغان و فرهنگیان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۸- مراجع

- [1] A. Togni, and L. M. Venanzi, *Angewandte Chemie International Edition*. **33** (1994) 497.
- [2] W. Henderson, *Advances in Organometallic Chemistry*. **54** (2006) 207.
- [3] V. Amani, *Journal of Applied Chemistry*. (2018), Accepted for publication.
- [4] S. Moradi, D. Ajloo, T. Lashkarbolouki, R. Alizadeh and A. A. Saboury, *Monatshefte für Chemie*. **144** (2013) 1499.
- [5] R. Alizadeh, S. Hafezeffati, V. Amani, H. R. Khavasi and K. Harms, *Monatshefte für Chemie*. **146** (2015) 581.
- [6] E. C. Constable and T. A. Leese, *Journal of Organometallic Chemistry*. **363** (1989) 419.
- [7] M. A. Cinellu, A. Zucca, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero and M. Sansoni, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. (1995) 2865.
- [8] Y. Fuchita, H. Ieda, A. Kayama, J. Kinoshita-Nagaoka, H. Kawano, S. Kameda and M. Mukuriya, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. (1998) 4095.
- [9] Y. Fuchita, H. Ieda, Y. Tsunemune, J. Kinoshita-Nagaoka and H. Kawano, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. (1998) 791.
- [10] H. Ieda, H. Fujiwara and Y. Fuchita, *Inorganica Chimica Acta*. **319** (2001) 203.
- [11] Y. Fuchita, H. Ieda and M. Yasutake, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. **3** (2000) 271.
- [12] H. A. Goodwin and F. Lyons, *Journal of the American Chemical Society*. **81** (1959) 6415.
- [13] L. M. Toma, D. Armentano, G. D. Munno, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*. **26** (2007) 5263.
- [14] H. Hadadzadeh, A. R. Rezvani, G. P. A. Yap and R. J. Crutchley, *Inorganica Chimica Acta*. **358** (2005) 1289.
- [15] S. Zhao, S. M. Arachchige, C. Sledobnick and K. J. Brewer, *Inorganic Chemistry*. **47** (2008) 6144.
- [16] S. Fantacei, F. De Angelis, J. Wang, S. Bern hard and A. Selloni, *Journal of the American Chemical Society*. **126** (2004) 9715.
- [17] Stoe & Cie, X-RED, Version 1.28b: *Program for Data Reduction and Absorption Correction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany (2004).
- [18] Stoe & Cie, X-SHAPE, Version 2.05: *Program for Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany (2004).
- [19] Bruker, *APEX2 Software Package*, Version 2.0-1, Bruker AXS Inc, Madison (2005).

- [20] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.1, *Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison (1998).
- [21] A. L. Spek, *Acta. Cryst.* **D65** (2009) 148.
- [22] D. Pavia, G. Lampman and G. Kriz, (1996). *"Introduction to Spectroscopy."* Washington: Saunders Golden Sunburst Series.
- [23] M. M. El- Etri and W. M. Scovell, *Inorganic Chemistry.* **29** (1990) 480.
- [24] A. A. Neveen, M. H. Shawky, M. S. Eman, S. B. Ian and I. M. Sahar, *Carbohydrate Research*, **346** (2011) 775.
- [25] H. Hadadzadeh, M. M. Olmstead, A. R. Rezvani, N. Safari and H. Saravani, *Inorganica Chimica Acta.* **359** (2006) 2154.