Archive of SID

بیستمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران
دانشگاه شهید چمران اهواز
۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

سنتز و شناسایی کمپلکس چهارهسته ای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول

خاندار، علی اکبر*[۱]؛ روحی، سمیه[۱] ؛ حسینی یزدی، سید ابوالفضل [۱]

[1]دانشگاه تبریز – دانشکده شیمی –گروه شیمی معدنی

akhandar@yahoo.com

somaye_rouhi@yahoo.com

hosseiniyazdi@tabrizu.ac.ir

چکیده:

در این کار پژوهشی کمپلکس چهارهسته ای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول (H_2bimt) سنتز شده است. این کمپلکس بوسیله تکنیک های FT-IR، X-ray بررسی شده است.داده های حاصل از X-ray نشان می دهد که این کمپلکس دارای دو نوع Ni می باشد . دو اتم Ni(II) که به چهار اتم S کئوردینه شده اند به همدیگر متصل شده و کمپلکس چهار هسته ای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ را تشکیل داده اند.

$(S_8Ni_4N_{16}C_{56}H_{40}, a= 14.6780(1) (Å) , b= 14.6780(1) (Å) , c= 16.8055(3) (Å), \alpha, \beta, \gamma\ (^o) = 90.00, Z=2)$

Synthesis and characterization tetranuclear Ni(II) complex $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ with 2-mercaptobenzimidazole ligand

Khandar, Ali Akbar [1]*; Rouhi, Somayeh[1]; Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi

[1]*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry,University of Tabriz, P.O. Box 5166616471 ,Tabriz, Iran*

Abstract

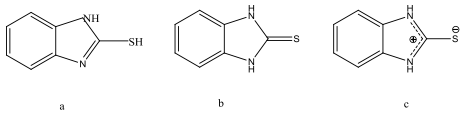
In this study, we have synthesized a novel tetranuclear Ni(II) complex $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ with 2-mercaptobenzimidazole ligand. This complex investigated by FT-IR, X-ray techniques. X-ray diffraction data shown that the complex contains two different type of Ni(II) atoms. Two Ni(II) atoms that coordinated by four solfour atoms linked with together and creates tetranuclear Ni(II) complex $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$. $(S_8Ni_4N_{16}C_{56}H_{40}, a= 14.6780(1) (Å) , b= 14.6780(1) (Å) , c= 16.8055(3) (Å), \alpha, \beta, \gamma\ (^o) = 90.00, Z=2)$

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه:

۲-مرکاپتوبنزیمیدازول (H_2bimt) دارای دو فرم توتومری تیول و تیون می باشد و برای توتومر تیون یک فرم رزونانس یون دوقطبی امکان پذیراست(شکل ۱). که نشان می دهد فرم توتومری تیون در حالت جامد و محلول غالب می باشد و بررسی های اسپکتروسکوپی وآنالیز X-ray نیز گواه بر آن می باشد [1]. در بیشتر کمپلکس های شامل (H_2bim) توتومر تیون از سمت اتم S کئوردینه می شود[2,3]. زمانیکه H_2bimt به فرم یک آنیون $Hbimt^-$ یا دی آنیون $bmit^{2-}$ دپروتونه می شود، نیتروژن ایمیدازولیت همچنین می تواند به اتم فلز متصل شود، بنابراین تنوع کئوردیناسیون و انواع مدهای پل شدن برای $H_nbimt^{(2-n)-}$ (n=0,1,or 2) امکان پذیر می شود[4]. بعلاوه چون $H_nbimt^{(2-n)-}$ کئوردینه شده می تواند در داخل شبکه پیوند هیدروژنی بعنوان یک دهنده (با N-H ایمیدازول) و یا یک پذیرنده (با N ایمیدازولیت و یا S تیولیت) شرکت کند، و چون بنزیمیدازول مسطح امکان یک فرم برهمکنش $\pi\rightarrow\pi$ stacking در کریستال را دارد، H_2bimt و یون های دپروتونه شده لیگاندهای تطبیق پذیری در ساختار پلیمرهای کئوردینه شده یا اسکلت های آلی- فلزی (MOFs) می باشند[5].



شکل ۱: توتومرهای ممکن برای ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول; (a) توتومرتیول; (b) توتومرتیون; (c) فرم رزونانس یون دوقطبی توتومرتیون

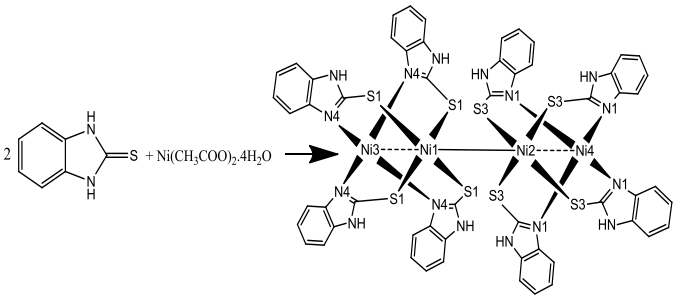
بخش تجربی

لیگاند (H_2bim) بر طبق روش مرجع [6] سنتز شده است. طیف FT-IR لیگاند مورد نظر شامل پیک های $1621cm^{-1}$، $2570cm^{-1}$، $739cm^{-1}$ که به ترتیب مربوط به گروه های C=N، S-H، C-S می باشد. کمپلکس چهار هسته ای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ از واکنش محلول متانولی لیگاند و $Ni(acetat)_2.4H_2O$ سنتز شد شکل (۲). طیف FT-IR کمپلکس شامل پیک های زیر بر حسب cm^{-1} می باشد: ν (C=N) 1620, ν(C-S) 742.

لیگاند H_2bimt بصورت دو دندانه و از دو سر N و S به فلز Ni کئوردینه می شود. شکل ۲ این واکنش را نشان می دهد.در طیف FT-IR این کمپلکس مشاهده می شود که باند جذبی S-H که در $2570\ cm^{-1}$ ظاهر شده بود در اثر کئوردینه شدن S و از دست دادن H این باند ناپدید گشته است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲

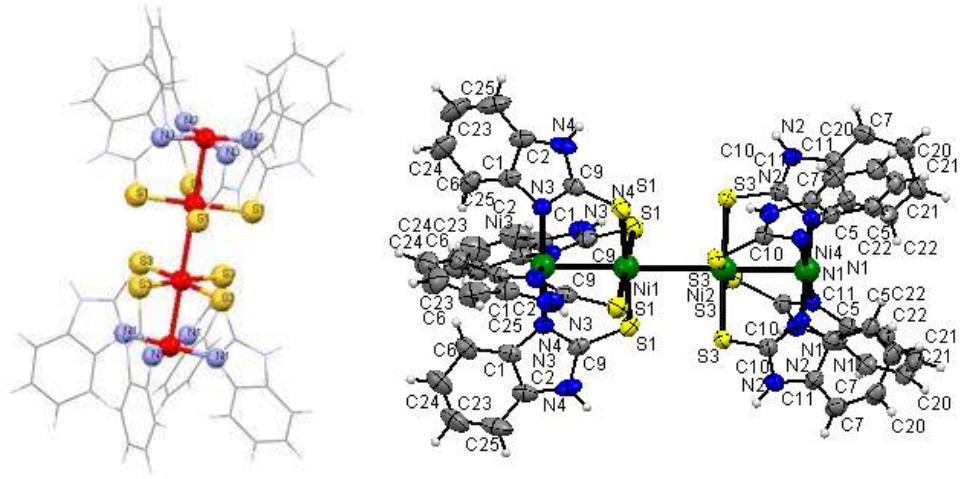
بررسی ساختار کریستالی

ترکیب کمپلکس $[Ni_2(\mu\text{-}(L_1))_4]_2$ درسیستم تتراگونال با گروه فضایی $P42_12$ با $Z=2$ متبلور می شود. در گروه فضایی $P42_12$ هر مولکول در موقعیت عمومی باید ۱۶ بار در سلول واحد تکرار شود در حالیکه در ساختار حاضر $Z=2$ است یعنی هر مولکول دو بار تکرار شده پس باید در موقعیت ویژه قرار بگیرند. شکل4 نشان می دهد اتمهای Ni روی محورهای 4 کریستال که از وسط یال های a و b می گذرند فرار دارد پس هر اتم نیکل بین دو سلول واحد قرار دارد پس چهارتا (4) 1/2 نیکل داریم یعنی هشت تا اتم نیکل در سلول واحد است یعنی دو مولکول در سلول واحد است. فرمول بسته هر مولکول $S_8Ni_4N_{16}C_{56}H_{40}$ است.

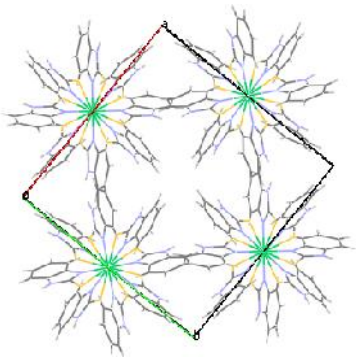
هر مولکول کمپلکس چهار هسته ای است. نیکل های انتهایی یعنی Ni3,Ni4 پنج کئوردینه اند و به چهار اتم نیتروژن و به یک اتم Ni مرکزی کئوردینه شده است طوری که یک آرایش هرم با قاعده مربع تشکیل می دهند. اتمهای N در قاعده هرم و اتم نیکل کئوردینه شده در راس هرم قرار دارد. ولی اتمهای نیکل مرکزی یعنی Ni1,Ni2، به فاصله 3.075 Å هر کدام شش کئوردینه اند طوریکه به هر اتم نیکل دو اتم نیکل در جهت Z کئوردینه شده اند و چها اتم گوگرد موقعیت های استوایی هشت وجهی را اشغال کرده اند(شکل۳).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳ ساختار مولکولی کمپلکس $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$



شکل ٤ ساختار سلول واحد کمپلکس $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$

در هر مولکول کمپلکس جمعا هشت تا لیگاند به مراکز فلزی کئوردینه شده است طوریکه به هر کدام از جفت نیکل ها (Ni3, Ni1) و (Ni4, Ni2) چهار لیگاند کئوردینه می شود لیگاند ها از طریق اتمهای گوگرد و نیتروژن ایمینی بصورت پل بین دو مرکز فلزی قرار دارد اگر از اتصال ضعیف Ni2, Ni1 صرف نظر کنیم می توان گفت که این نیکل ها نیز پنج کئوردینه هستند.

مطابق شکل ۳ گروههای فنیل دو سر کمپلکس در دو جهت مخالف هم در فضا قرار گرفته اند و ممانعت فضایی اطراف اتمها ی Ni3 و Ni4 ایجاد کرده اند لذا نیکل های انتهایی نمی توانند شش کئوردینه بشوند.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ : داده های کریستالی برای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$

Chemical formula	$S_8Ni_4N_{16}C_{56}H_{40}$
M_r	1428.32
Crystal system	Tetragonal
a (Å)	14.6780(1)
b (Å)	14.6780(1)
c (Å)	16.8055(3)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Unit cell volume (Å^3)	3620.64(8)
Temperature (K)	130.0
Space group	P 4 2_1 2
Number of formula units per cell (Z)	2
Absorption coefficient (μ/mm^{-1})	3.680
F(000)	1456.0
Nref	2165[3697]
Npar	194
R (Reflections)	0.0340(3489)
wR 2 (Reflection)	0.1055(3679)

نتیجه گیری :

کمپلکس چهار هسته ای $[Ni_2(\mu\text{-}(H_2bimt))_4]_2$ از واکنش محلول متانولی لیگاند دو دندانه ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول و $Ni(acetat)_2.4H_2O$ سنتز شد. لیگاند دو دندانه که شامل دهنده N و S می باشد از طریق بخش S-C-N پل شونده به اتم های

Ni(II) کئوردینه می شود که سرهای دهنده N به یک اتم Ni(II) و سرهای دهنده S به یک اتم Ni(II) دیگر کئوردینه می شوند که باعث می شود در ساختار کمپلکس چهارهسته ای دو نوع اتم Ni(II) دیده شود.

مراجع:

[1] G. R. Form, E. S. Raper, T. C. Downie, *Acta Crystallogr, Sect. B* **32** (1979) 345.

[2] E. Marchesi, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzinic, M. Brugnati, V. Bertolasi, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 352.

[3] Z. Popovic, Z. Soldin, D. Matkovic-Calogovic, M. Rajic, G. Giester, *Eur. J. Inorg. Chem* (2002) 171.

[4] M. A. Beswick, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, D. S. Wright, *New J. Chem* **23** (1999) 1033.

www.SID.ir

Archive of SID

[5] M. Kotera, T. Suzulci, Inorg. *Chem. Acta* **363** (2010) 3602-3605.

[6] De-Caiwang, Shan Mi, Wei Xu, Liang Jiang and Xin-Ming Huang, *Acta crys* **E65** (2009) 0756.

[7] M. E. Nnikiforova, M. O. Talismanova, G.G. Aleksandrov, S. K. Kotovskaya, A. A. Sidorov, V. M. Novotortsev, V. N. Ikorskii, V. N. charushin, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed* **55** (2006) 2181.

www.SID.ir