

## سنتز، شناسایی و مطالعه‌های طیف‌سنجی دو کمپلکس باز شیف جدید بزرگ‌حلقه کادمیم (II)

رضا گلدباغی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران 19395-4697، ایران  
(تاریخ دریافت: 1397/11/28 تاریخ پذیرش: 1398/12/15)

در این پژوهش، سنتز دو کمپلکس بزرگ‌حلقه جدید کادمیم گزارش می‌شود. جهت سنتز این کمپلکس‌ها، ابتدا آمین‌ها و آلدهید مورد نظر، طبق گزارش‌های چاپ شده قبلی سنتز شدند. آمین‌های مورد نظر، از دسته آمین‌های سه پایه‌ای نامتقارن و تمام نامتقارن دارای بازوی جانبی هستند. سپس، در حضور نمک کادمیم نیترات، کمپلکس‌های بزرگ‌حلقه سنتز شدند. نکته جالب در این گزارش، نوع واکنش آمین و آلدهید می‌باشد که به صورت [2+2] تهیه شده‌اند، همچنین، کمپلکس‌های کادمیم نیز دو هسته‌ای هستند که یون نیترات میان یون‌های فلزی پل شده‌است. پس از تهیه و خالص‌سازی، کمپلکس‌های مورد نظر به وسیله طیف‌سنجی‌های زیرقرمز، رزونانس مغناطیس هسته و طیف جرمی بررسی شدند. نتایج طیف جرمی نشان می‌دهد که پروتون بین نیتروزن آمین و اکسیژن مبادله می‌شود.

کلید واژه: باز شیف، لیگاند بزرگ‌حلقه، کمپلکس کادمیم، بازوی جانبی

### مقدمه

در این پژوهش، ابتدا دو لیگاند سه‌پایه‌ای نامتقارن دارای یک گروه پیریدین سنتز و سپس در حضور نمک کادمیم نیترات، با آلدهید دو عاملی (6،6-دی‌فرمیل-4-متیل فنل (که در گذشته توسط گروه پژوهشی ما سنتز شده بود) واکنش داده شد تا کمپلکس‌های دو هسته‌ای کادمیم بزرگ‌حلقه تهیه شوند. پس از سنتز، این کمپلکس‌ها به وسیله روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز، رزونانس مغناطیس هسته و جرمی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. بر اساس داده‌های حاصل از طیف‌سنجی، واکنش آلدهید و آمین به صورت [2+2] انجام و کمپلکس‌های سنتز شده دو هسته‌ای با دو گروه نیترات به هم پل شده‌اند (شکل 1).

### بخش تجربی

#### مواد و وسایل

کلیه حلال‌های استفاده‌شده جهت سنتز ترکیب‌ها، از شرکت مرک خریداری شدند. دی‌اتیلن‌تری آمین، دی‌پروپیلن‌تری آمین، پیکولیل‌کلرید هیدروکلرید و نمک‌های فلزی از شرکت آلدریچ خریداری شدند. نمک  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  از شرکت آلدریچ خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. لیگاند‌های سه‌پایه‌ای نامتقارن به صورت نمک با استفاده از روش گزارش‌شده قبلی تهیه شدند [24].

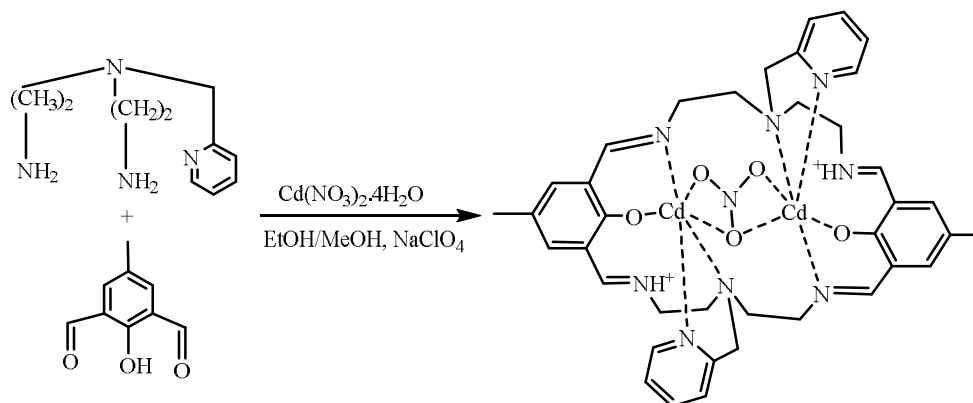
طیف‌های زیرقرمز با دستگاه FT-IRGX ساخت شرکت پرکین‌مر ثبت شدند. داده‌های تجزیه عنصری کربن-نیتروزن-هیدروژن کمپلکس‌ها توسط پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه اتاگو کشور نیوزیلند اندازه‌گیری شدند. نقطه ذوب‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب دیجیتال  $\text{SMP}_3$  اندازه‌گیری گردیدند. داده‌های جرمی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جرمی Bruker micro TOFQ به دست آمدند.

#### سنتز

##### تهیه کمپلکس (1)

آمین  $\text{L}_{22\text{py}} \cdot 3\text{HCl}$  (0/1 گرم، 0/33 میلی‌مول) و سود (0/4 گرم، 0/99 میلی‌مول) در اتانول (15 میلی‌لیتر) با هم مخلوط و به آرامی

از واکنش تراکمی آمین نوع اول با یک آلدهید، آمین یا باز شیف تشکیل می‌شود که از دسته قدیمی‌ترین واکنش‌ها در شیمی آلی می‌باشد [1]. لیگاند‌های باز شیف می‌توانند از طریق نیتروزن آمین یا گروه استخلاف‌شده در آلدهید (معمولا اکسیژن) به فلز کئورینه و کمپلکس‌های پایداری را تشکیل دهند. لیگاند‌های گروه سالن اولین دسته از باز شیف‌ها می‌باشند که سنتز آنها گزارش شده است. آنها از واکنش یک دی‌آمین با دو اکی‌والان آلدهید بدست می‌آیند. مرحله اول این واکنش، تشکیل حواسط کربینول آمین است و با اسیدهای معمولی پیش می‌رود. مرحله دوم، آب‌زدایی است که می‌تواند توسط اسیدها یا بازهای معمولی کاتالیز شود. به طور کلی دو روش برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف وجود دارد. روش اول، سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس و روش دوم، سنتز باز شیف همراه با تشکیل کمپلکس است که روش الگو یا قالب نامیده می‌شود که در حین این واکنش، آب به عنوان محصول جانبی خارج می‌شود [1]. تاکنون، لیگاند‌های کی‌لیت چنددندانه متنوع زیادی سنتز و گزارش شده‌اند که بیشتر این لیگاند‌ها دارای انتخاب‌گری بالایی بوده و به فلزات مختلف کئوردینه می‌شوند. ویژگی‌های کاربردی این ترکیب‌ها از جمله ویژگی‌های فوتوشیمیایی آنها نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌است [1-18]. این سامانه‌ها به طور طبیعی حلقوی یا غیرحلقوی هستند. با توجه به نوع سامانه، شرایط تشکیل حلقه یا زنجیری شدن متفاوت خواهد بود. این سامانه‌ها (و یا مشتقات کاهیده آنها) که از واکنش تراکمی بین آمین نوع اول با آلدهید یا کتون بدست می‌آیند، باز شیف نامیده می‌شوند. تا سال 2002، مقاله‌های مروری زیادی در زمینه سنتز این دسته از لیگاند‌ها و کمپلکس‌های مرتبط با آنها، چاپ شده است [19]. به‌تازگی، مقاله‌های زیادی درباره واکنش‌های مختلف آمین و آلدهید‌های مختلف به صورت [1+1]، [1-2]، [2-2]، [3-1] و [1-3] چاپ شده است. همان‌گونه که در قبل گفته شد، از واکنش آمین نوع اول و آلدهید، آمین یا باز شیف تشکیل می‌شود. آمین‌ها انواع مختلف دارند. به عنوان نمونه، از لحاظ ساختاری، آمین‌ها به دو گروه خطی و سه‌پایه‌ای تقسیم می‌شوند که هر کدام طی واکنش با آلدهید مورد نظر، باز شیف تهیه می‌شود [20-24].



شکل 1. واکنش آمین و آلدهید در حضور یون فلزی و تشکیل کمپلکس.

اثر قرار داده‌شد که در اثر نفوذ اثر رسوب سفید مناسبی به دست آمد.

Yield: 46%. Anal. Calcd. for  $C_{42}H_{52}Cl_2Cd_2N_{10}O_{16}$ : 1247.0397, C, 40.41; H, 4.16; N, 11.22. Found: C, 40.02; H, 4.09; N, 10.87%. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1626, ( $\nu_{C=N}$  imine), 1556 ( $\nu_{C=N}$  pyridine), 1565 ( $\nu_{C=C}$ ), 1083.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm, 300 MHz, py = pyridine):  $\delta$  2.76 (m, 8H), 2.85 (s, 6H) 3.12 (t, 8H), 3.18 (t, 8H) 4.24 (s, 4H,  $CH_2$ -py), 8.03 (d, 4H), 8.29 (m, 8H) 8.82 (s, 4H, with two satellite peaks in the ratio 1:6:1 relative to the main signal  $^3J(^{111/113}Cd-^1H) = 41.21$  Accurate mass spectrometry (ESI-MS) m/z: 1135.1432 [ $M_2(H_2L^1)(NO_3)^{2+}$ ](ClO<sub>4</sub>),  $C_{42}H_{52}Cl_2Cd_2N_{10}O_{12}$  requires 1135.0257; 1073.0164 [ $M_2(H_2L^1)(NO_3)$ ](ClO<sub>4</sub>),  $C_{42}H_{52}ClCd_2N_9O_9$  requires 1073.0187.

### بحث در نتایج

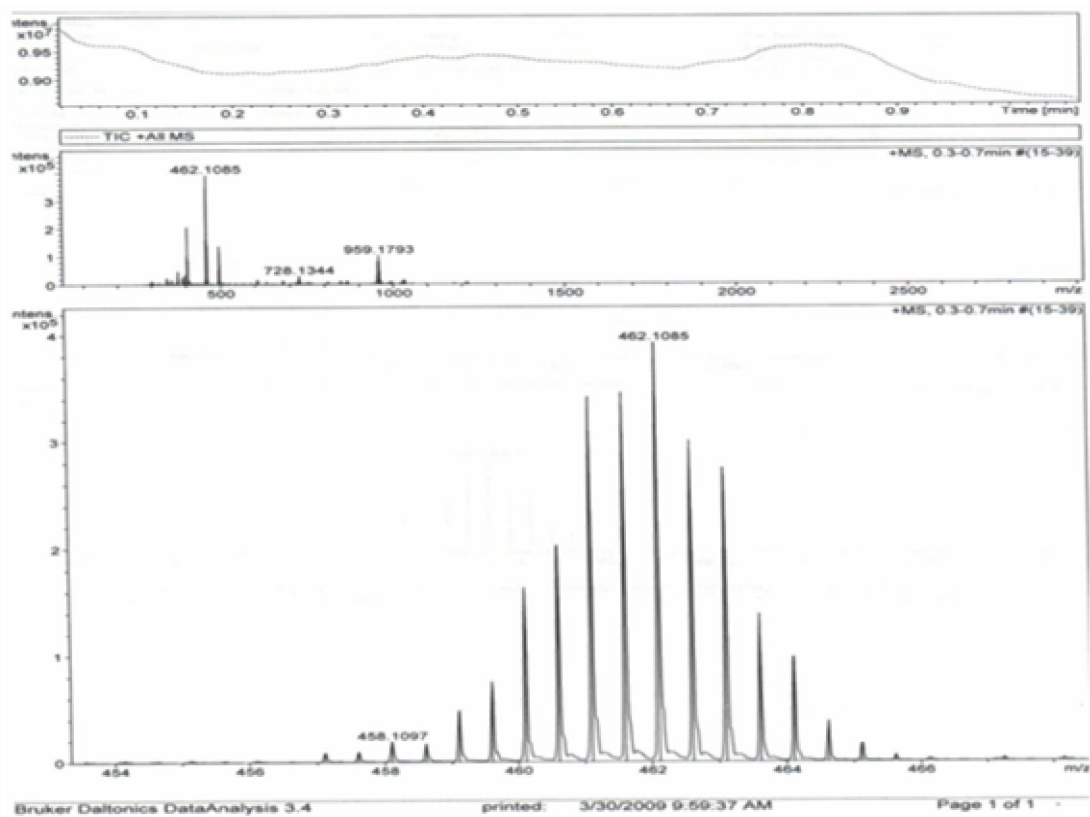
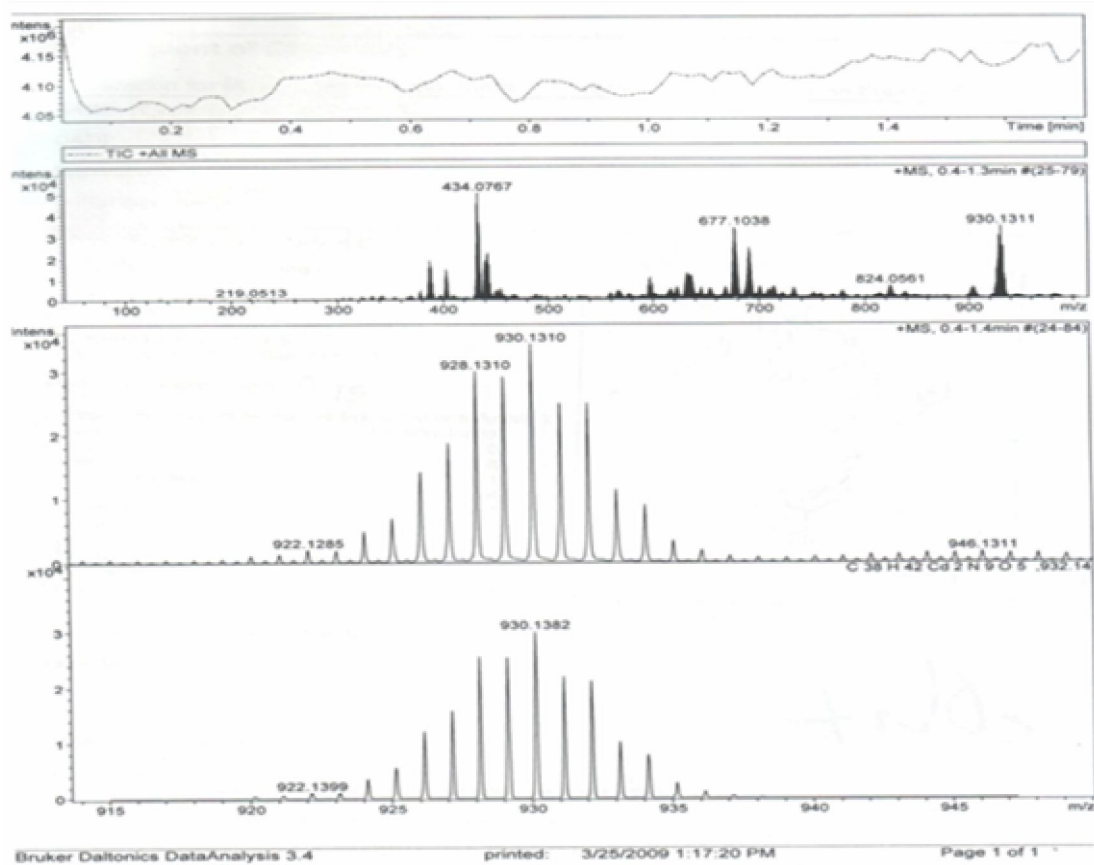
کمپلکس‌های 1 و 2 از واکنش تراکمی الگوی لیگاند‌های سه‌پایه‌ای  $L_{33py}$  و  $L_{22py}$  و آلدهید 2،6-دی‌فرمیل-4-متیل‌فنل در حضور یون کادمیم (II) سنتز شدند (شکل 1) و به‌وسیله طیف‌سنجی‌های زیرقرمز، جرمی، رزونانس مغناطیس هسته و آنالیز عنصری مطالعه و ساختار آنها تعیین شد.

مطالعه طیف زیرقرمز این ترکیب‌ها نشان داد که واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول و گروه آلدهید انجام شده‌است. عدم وجود نوار در محدوده  $3150-3450\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه عاملی  $NH_2$ ) و ظهور نوارهای قوی در محدوده  $1620-1670\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه ایمین یا باز شیف،  $CH=N$ ) در طیف‌های زیرقرمز، تاییدکننده تشکیل کمپلکس است. همچنین نوار مشاهده شده در طیف زیرقرمز هر دو کمپلکس در  $1387\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به گروه نیترات می‌باشد. نوار پهن ظاهر شده در  $1100\text{ cm}^{-1}$  برای هر دو ترکیب ساخته‌شده که شکافته نشده، مربوط به یون همراه پرکلرات است. عدم شکافتگی نوار مربوط به یون پرکلرات بیانگر این است که یون پرکلرات به فلز مرکزی کنوردینه نشده‌است، در صورت کنوردینه شدن، نوار مربوط به آن در طیف زیرقرمز، بدلیل تغییر

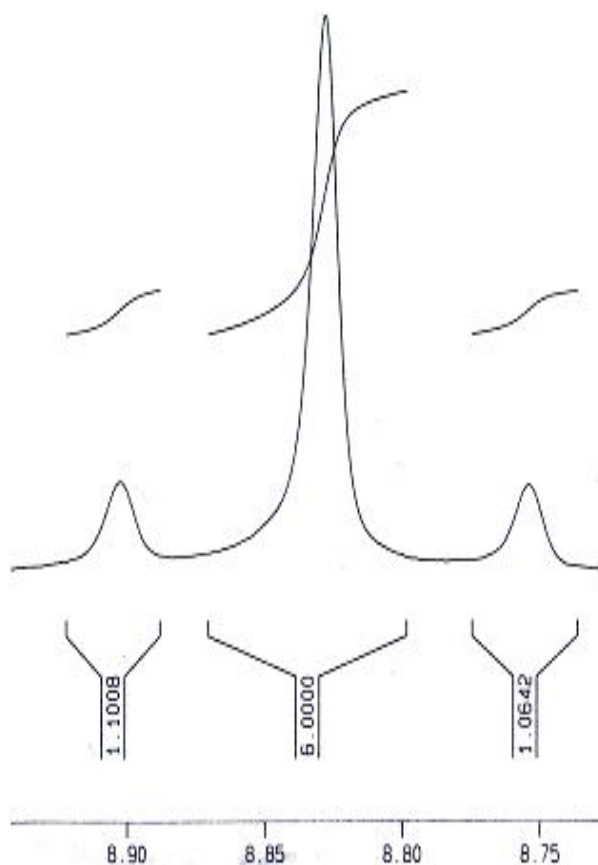
حرارت داده‌شد تا به نقطه بازروانی حلال برسد. سپس، 30 دقیقه در این شرایط به هم زده‌شد. نمک NaCl تشکیل‌شده در اثر سرد شدن، صاف و محلول زیر صافی به محلولی از 2،6-دی‌فرمیل-4-متیل‌فنل (0/05 گرم، 0/33 میلی‌مول) و کادمیم نیترات چهارآبه (0/06 گرم، 0/33 میلی‌مول) در متانل خشک (40 میلی‌لیتر) همراه با به هم زدن پیوسته اضافه شد. به تدریج رنگ محلول سفید شیری شد. مخلوط بالا 72 ساعت در دمای اتاق به هم زده‌شد. پس از این مدت، سدیم پرکلرات (0/09 گرم، 0/66 میلی‌مول) به آن اضافه و صاف شد. حجم محلول به 10 میلی‌لیتر کاهش داده‌شد. سپس، محلول بالا در حمام اتر قرار داده شد که در اثر نفوذ اتر رسوب سفید مناسبی به دست آمد.

Yield: 48%. Anal. Calcd. for  $C_{38}H_{44}Cl_2Cd_2N_{10}O_{16}$ : 1191.3214, C, 38.21; H, 3.69; N, 11.75. Found: C, 38.03; H, 3.58; N, 11.32%. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1621, ( $\nu_{C=N}$  imine), 1556 ( $\nu_{C=N}$  pyridine), 1567 ( $\nu_{C=C}$ ), 1083. Accurate mass spectrometry (ESI-MS) m/z: 932.1400 [ $M_2(H_2L^2)(NO_3)^{3+}$ ],  $C_{38}H_{42}Cd_2N_9O_5$  requires 932.1376; 434.0787  $C_{19}H_{20}CdN_4O$  requires 434.0670.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm, 300 MHz, py = pyridine):  $\delta$  2.82 (s, 6H) 3.76 (t, 8H), 3.84 (t, 8H) 4.54 (s, 4H,  $CH_2$ -py), 8.12 (d, 4H), 8.29 (m, 8H) 8.82 (s, 4H, with two satellite peaks in the ratio 1:6:1 relative to the main signal  $^3J(^{111/113}Cd-^1H) = 41.53$ .

**تهیه کمپلکس (2).** آمین  $L_{33py} \cdot 3HCl$  (0/1 گرم، 0/36 میلی‌مول) و سود (0/04 گرم، 0/99 میلی‌مول) در اتانول (15 میلی‌لیتر) ت هم مخلوط و به آرامی حرارت داده‌شد تا به نقطه بازروانی حلال برسد. سپس، 30 دقیقه در این شرایط به هم زده‌شد. با سرد کردن محلول، نمک NaCl تشکیل و صاف شد. محلول زیر صافی همراه با به هم زدن پیوسته، به محلولی از 2،6-دی‌فرمیل-4-متیل‌فنل (0/05 گرم، 0/33 میلی‌مول) و کادمیم نیترات چهارآبه (0/06 گرم، 0/33 میلی‌مول) در متانل خشک (40 میلی‌لیتر) اضافه. به تدریج رنگ محلول به رنگ سفید شیری درآمد. مخلوط بالا به مدت 72 ساعت در دمای اتاق به هم زده‌شد. پس از این مدت، نمک سدیم پرکلرات (0/09 گرم، 0/66 میلی‌مول) به آن اضافه و مخلوط و واکنش صاف و حجم آن به 10 میلی‌لیتر کاهش یافت. سپس محلول فوق در حمام



شکل 2. طیف‌های جرمی کمپلکس‌های 1 (لف) و 2 (ب).



شکل 3. پیک‌های اقماری مشاهده‌شده در طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن کمپلکس 1. شدت پیک‌ها بیانگر نسبت 1:6:1 می‌باشد.

پروتون در اثر جفت‌شدن یا آن می‌شوند (شکل 3). دیگر ایزوتوپ‌ها که در مجموع 75 درصد عنصر کادمیم را تشکیل می‌دهند، غیرفعال بوده و در اثر جفت‌شدن با هسته پروتون باعث شکافتگی آن نمی‌شوند بنابراین از آنجا که در حدود 25 درصد از ایزوتوپ‌های عنصر کادمیم فعال می‌باشد، در اثر جفت‌شدن با هسته پروتون باز شیف، در طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن مربوط به کمپلکس‌های کادمیم در ناحیه ایمین، به جای تک پیک مربوط به پروتون ایمین، یک پیک سه‌تایی به نسبت‌های 1:6:1 در این ناحیه ظاهر شده‌است که دقیقاً بیانگر تشکیل کمپلکس می‌باشد. پیک تک که وسط ظاهر می‌شود و شدت آن شش برابر پیک‌های اقماری است، مربوط به جفت‌شدن پروتون با 75 درصد ایزوتوپ غیرفعال عنصر کادمیم است و پیک‌های کناری بیانگر جفت‌شدن پروتون با دو ایزوتوپ فعال می‌باشد (با فراوانی 25 درصد). این موضوع تاییدی در جهت تشکیل کمپلکس‌های مربوطه است، زیرا اگر کمپلکس تشکیل نشود جفت‌شدن بین عنصر کادمیم و پروتون‌های ایمین اتفاق نخواهد افتاد [24 و 21].

### نتیجه گیری

در این مقاله دو کمپلکس بزرگ‌حلقه کادمیم (II) سنننز و شناسایی شدند. مطالعات طیف جرمی هر دو کمپلکس نشان‌داد که هر دو کمپلکس

گروه نقطه‌ای از  $T_d$  به  $C_{3v}$ ، شکافته‌شده و دو شیوه ارتعاشی نشان خواهد داد.

یکی از مهم‌ترین روش‌ها در تشخیص فرمول و پیش‌بینی ساختار ترکیب‌های مختلف، استفاده از طیف‌سنجی جرمی است. اساس این روش، قطعه قطعه‌شدن ترکیب و ظاهر شدن پیک‌های مربوط به هر قطعه، بر اساس الگوهای ایزوتوپی عناصر موجود در آن ترکیب می‌باشد. نظر به این‌که پیش‌بینی می‌شد که کمپلکس‌های سنننز شده، دو هسته‌ای باشند، بنابراین برای تأیید مورد بالا، از طیف جرمی استفاده شد. طیف‌های جرمی مربوط به کمپلکس‌های بالا (شکل 2، الف و ب) با ساختار فرمولی آنها مطابقت دارند و تأییدکننده ساختارهای پیش‌بینی شده می‌باشند. در هر دو ساختار، پیک‌های مربوط به  $[ML]^+$ ، به طور دقیق و واضح وجود دارد. همچنین در هر دو کمپلکس، پیک مربوط به گونه‌های  $[MLNO_3]^+$  مشاهده شدند. در هر دو مورد، الگوهای ایزوتوپی مشاهده شده با الگوهای ایزوتوپی محاسبه‌شده کاملاً مطابقت دارند.

یکی از هسته‌هایی که بررسی طیف‌سنجی  $^1H$  NMR مربوط به کمپلکس‌های آن همواره جالب است، کمپلکس‌های مربوط به فلز کادمیم می‌باشد. زیرا عنصر کادمیم دارای ایزوتوپ‌های متعدد  $^{111}Cd$ ،  $^{113}Cd$ ،  $^{115}Cd$ ،  $^{117}Cd$ ،  $^{119}Cd$  و  $^{121}Cd$  می‌باشد که در بین آنها، ایزوتوپ‌های  $^{111}Cd$  و  $^{113}Cd$  بهترتیب با درصد فراوانی 12/81 و 12/22 درصد در رزونانس مغناطیس هسته فعالند و باعث شکافتگی

- 12) V. Alexander, Chem. Rev. 95 (1995) 273.
- 13) H. Okawa, H. Furutacki, D.E. Fenton, Coord. Chem. Rev. 174 (1998) 51.
- 14) A. Martell, J. Penitka, D. Kong, Coord. Chem. Rev. 216 (2001) 55.
- 15) J. Nelson, V. McKee, G. Morgan, in: K.D. Karlin (Ed.), Progress in Inorganic Chemistry 47 (1998) 167.
- 16) S.R. Collinson, D.E. Fenton, Coord. Chem. Rev. 148 (1996) 19.
- 17) W. Radecka, V. Paryzek, J. Patroniak, Lisowski, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 2156.
- 18) a) P.A. Vigato, S. Tamburini, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1717.
- 19) b) P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato, Coord. Chem. Rev. 139 (1995) 17.
- 20) P.A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1311.
- 21) S. Salehzadeh, R. Golbedaghi, I.S. Tidmarsh, N.K. Al-Rasbi, H. Adams, M.D. Ward, Polyhedron 27 (2008) 3549.
- 22) R. Golbedaghi, S. Salehzadeh, H. Keypour, A.G. Blackman, Polyhedron 29 (2010) 850.
- 23) R. Golbedaghi, S. Salehzadeh, H.R. Khavasi, A.G. Blackman, Polyhedron 68 (2014) 151.
- 24) S. Salehzadeh, R. Golbedaghi, I.S. Tidmarsh, N.K. Al-Rasbi., H. Adams, M.D. Ward, Polyhedron 27 (2008) 3549.
- 25) S. Salehzadeh, R. Golbedaghi, J. Chem. Res. 94 (2007).

دوهسته‌ای بودند و واکنش تشکیل باز شیف از نوع [2+2] بوده است. طیف زیرقرمز و آنالیز عنصری نیز تشکیل کمپلکس‌ها را تایید کرد. بررسی طیف  $^1\text{H}$  NMR دو کمپلکس نشان داد که در اثر جفت شدن پروتون باز شیف و فلز کادمیم در ناحیه ایمین، پیک مربوط به پروتون ایمین بصورت سه‌تایی به نسبت 1:6:1 ظاهر می‌شود.

### سپاسگزاری

نویسنده مقاله از حمایت‌های معاونت محترم پژوهشی دانشگاه پیام نور صمیمانه تقدیر و تشکر می‌کند.

### مراجع

- 1) S. Brooker, Coord. Chem. Rev. 222 (2001) 33.
- 2) W. Huang, H.B. Zhu, S.H. Goiu, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 414.
- 3) A.L. Gavrilova, B. Bonish, Chem. Rev. 104 (2004) 349.
- 4) D. Brooker, Eur. J. Inorg. Chem. 2535 (2002).
- 5) P.A. Gale, Coord. Chem. Rev. 240 (2003) 191.
- 6) P.D. Beer, E.J. Hayes, Coord. Chem. Rev. 167 (2003) 240.
- 7) V. McKee, J. Nelson, R.M. Town, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 309.
- 8) C. Suksai, T. Tuntulani, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 192.
- 9) R. Ziessel, Coord. Chem. Rev. 216/217 (2001) 195.
- 10) C.L. M. Wang, T. Zhang, H. Sun, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 147.
- 11) P. Molenveld, J.F.J. Engbersen, D.N. Reinhoudt, Chem. Soc. Rev. 29 (2000) 75.