

## تهیه و شناسایی بلور کمپلکس مس(II) بر پایه ۱,۳-دی کتون فلوئوردار

شیدا احمدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

Sh.ahmadi\_ch@pnu.ac.ir

### چکیده

این پژوهش به گزارش سنتز و شناسایی جامع کمپلکس مس(II) با لیگاند ۲-تنوئیل تری فلوئورواستون (TTFA) اختصاص دارد. کمپلکس از طریق واکنش  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  با TTFA در محیط اتانول-آب سنتز و با بازده بالا (۷۶/۲٪) جداسازی گردید. مشخصه‌یابی آن با استفاده از آنالیز عنصری (Elementar Vario EL III)، طیف‌سنجی FT-IR ( $\text{PK} 6000$ )؛ جابجایی باندهای C-H و C=O به سمت فرکانس‌های بالاتر و ظهور باند Cu-O، و آنالیز حرارتی TGA/DTA (پایداری تا  $210^\circ\text{C}$  بدون آب بلوری، ذوب در  $240^\circ\text{C}$  و تجزیه به CuO در  $410^\circ\text{C}$ ) انجام پذیرفت. ساختار بلوری با دیفرآکتومتر CCD Bruker SMART (MoK $\alpha$  SHELX97) 1000، تعیین شد و کمپلکس به صورت ساختار مسطح متوازی‌الاضلاع (antiparallelogram) با چهار سایت کوئوردینه اشغال شده توسط اتم‌های اکسیژن کربونیل TTFA (طول پیوند Cu-O: ۱/۹۱۲-۱/۹۰۲ آنگستروم؛ زوایای پیوندی O-Cu-O،  $93^\circ$ ) مشاهده گردید.

کلیدواژه‌ها: کمپلکس مس، کریستال، دی کتون فلوئوردار.

## Synthesis and Characterization of a Copper(II) Complex Based on Fluorinated 1,3-Diketone

Sheida Ahmadi

Department of Chemistry, Payam Noor University, P.O. Box 19395-1697 Tehran, Iran

### Abstract

This study reports the synthesis and comprehensive characterization of a copper(II) complex with the ligand 2-thenoyltrifluoroacetone (TTFA). The complex was synthesized via the reaction of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  with TTFA in an ethanol-water medium and isolated in high yield (76.2%). Characterization was performed using elemental analysis (Elementar Vario EL III), FT-IR spectroscopy ( $\text{PK} 60000$ ; shifts of C=O and C-H bands to higher frequencies and emergence of a Cu-O band), and thermogravimetric analysis (TGA/DTA; stable up to  $210^\circ\text{C}$  without crystal water, melting at  $240^\circ\text{C}$ , and decomposition to CuO at  $410^\circ\text{C}$ ). The crystal structure was determined using a Bruker SMART 1000 CCD diffractometer (Mo K $\alpha$ , SHELX97), revealing a planar antiparallelogram structure with four coordination sites occupied by TTFA carbonyl oxygen atoms (Cu-O bond lengths: 1.902-1.912 Å; O-Cu-O bond angles:  $93^\circ$ ).

**Keywords:** Copper complex, crystal, fluorinated diketone.

## ۱. مقدمه

طی دهه‌های اخیر کمپلکس‌های فلزی واسطه، به‌ویژه کمپلکس‌های مس (II)، به عنوان یکی از مهم‌ترین دسته ترکیبات در شیمی معدنی کووالانسی و شیمی معدنی زیستی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱ و ۲]. مس به عنوان یک فلز واسطه  $d^9$  با خواص ردوکس منحصر به فرد (پتانسیل اکسیداسیون - احیا در محدوده  $+0.15$  تا  $+0.8$  ولت نسبت به هیدروژن استاندارد)، قابلیت تشکیل پیوندهای کووالانسی-کوئوردیناتیو پایدار با لیگاندهای اکسیژنی و هتروسیکلیک را داراست که این ویژگی‌ها آن را به کاندیدای ایده آل برای کاربردهای بیولوژیکی، کاتالیزوری و دارویی تبدیل می‌کند [۳-۵]. در میان لیگاندهای مورد استفاده،  $\beta$ -دی‌کتون‌های فلوئوردار مانند ۲-تنوئیل‌تری‌فلوئورواستون (TTFA)؛ با نام IUPAC: ۴,۴,۴-تری‌فلوئورو-۱-(۲-تی‌نیل)-۱,۳-بوتان‌دی‌ون به دلیل ساختار کیلیت‌کننده دو دندانه ( $O, O'$ )، ثابت تشکیل کمپلکس بالا ( $\log \beta_4 \approx 15-18$ ) و اثرات الکترونی القایی گروه  $CF_3$  (که منجر به افزایش اسیدیته فنولیک و پایداری کمپلکس می‌گردد)، جایگاه ویژه‌ای ایفا می‌کنند [۶ و ۷].

سنتز کمپلکس‌های مس (II)- $\beta$ -دی‌کتون به دهه ۱۹۵۰ بازمی‌گردد، زمانی که TTFA به عنوان استخراج‌کننده حلالی کارآمد برای فلزات واسطه در شیمی تجزیه معرفی شد. ساختارهای مربع مسطح یا چهاروجهی انحراف یافته این کمپلکس‌ها (با انحراف یان - تِلر)، فواصل Cu-O متوسط حدود  $1.90-1.95$  آنگستروم، و زوایای O-Cu-O نزدیک به  $90^\circ$ ، از طریق روش‌های طیف‌سنجی (FT-IR، UV-Vis، EPR و پراش اشعه ایکس تک کریستال تأیید شده‌اند [۸-۱۲]. جایگزینی هیدروژن‌های  $\alpha$  در TTFA با فلوئورها نه تنها پایداری حرارتی و شیمیایی را افزایش می‌دهد، بلکه خواص لیپوفیلی را بهبود می‌بخشد و نفوذپذیری غشایی را در سیستم‌های بیولوژیکی تسهیل می‌نماید [۱۳-۱۵].

این پژوهش با تمرکز بر سنتز نوین، شناسایی جامع، و بررسی دقیق خواص ساختاری، پایداری حرارتی و الکترونی کمپلکس  $Cu(TTFA)_2$ ، به دنبال ارائه داده‌های تجربی دقیق و قابل اعتماد است. نتایج حاصل از این مطالعه نه تنها درک عمیق‌تری از رفتار کمپلکس مس (II) با لیگاندهای  $\beta$ -دی‌کتونی فلوئوردار فراهم می‌آورد، بلکه مبنایی محکم برای طراحی و بهینه‌سازی کمپلکس‌های فلزی مشابه در کاربردهای کاتالیزوری، حسگری و استخراج حلالی فلزات سنگین ایجاد می‌نماید. این رویکرد سیستماتیک، خلأهای موجود در مفالات شیمی معدنی را پر کرده و راه را برای تحقیقات آتی در زمینه شیمی کووالانسی پیشرفته هموار می‌سازد.

## ۲. مواد و اندازه‌گیری‌ها

تمامی مواد شیمیایی و به صورت تجاری از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. آنالیز عنصری با استفاده از آنالیزر عنصری (Elementar Vario EL III) (آلمان) انجام پذیرفت. طیف‌های FT-IR بر روی طیف‌سنج ۶۰۰۰ PK (شرکت متسون آمریکا) در قالب قرص KBr (محدوده  $4000-400$   $cm^{-1}$ ) ثبت گردیدند. آنالیز حرارتی بر روی آنالیزر حرارتی ۵۰ Q در جریان هوای عبوری با نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  صورت گرفت.

۱.۳۳ گرم (۶ میلی‌مول) TTFA در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول و ۶ میلی‌لیتر NaOH یک نرمال به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. به این مخلوط، ۰.۵ گرم (۲ میلی‌مول)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  در ۵ میلی‌لیتر آب اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای  $60^\circ C$  درجه سانتی‌گراد هم زده شد. جامد آبی حاصل فیلتر شد، با اتانول شسته شد و در شرایط خلا خشک شد. کریستال‌های آبی مناسب برای مطالعه بلورنگاری با اشعه ایکس بعد از دو هفته از اتانول بلورگیری شدند.

For  $C_{16}H_8CuF_6O_4S_2$

anal. calcd, %: C, 37.95; H, 1.98; S, 12.65

Found, %: C, 37.88; H, 2.02; S, 12.69

### ۳. تعیین ساختار بلوری

یک تک کریستال مناسب با ابعاد  $0.312 \times 0.231 \times 0.051$  میلی متر بر روی دیفراکتومتر Bruker SMART CCD 1000 مجهز به تابش  $\text{MoK}\alpha$  تک رنگ شده با گرافیت ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) قرار گرفت و با استفاده از حالت اسکن  $(\omega - 2\theta)$  در دمای  $298 \text{ K}$ ، داده برداری شد. ثابت های سلولی و ماتریس جهت گیری برای جمع آوری داده ها از طریق پالایش کمترین مربعات داده های پراش از  $4682$  انعکاس با  $25/50^\circ \leq \theta \leq 99^\circ$  به دست آمد. حل ساختار و پالایش کامل ماتریس کمترین مربعات بر اساس  $F^2$  برای کمپلکس به ترتیب با بسته های نرم افزاری SHELXL-97 و SHELXS-97 انجام پذیرفت. پارامترهای جابجایی اتمی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک برای تمامی اتم های غیرهیدروژنی پالایش گردیدند. خلاصه ای از داده های بلورنگاری مرتبط، جزئیات تجربی و نتایج پالایش در جدول ۱ ارائه شده است. مختصات اتمی و سایر پارامترهای ساختار I نزد مرکز داده های بلورنگاری کمبریج (شماره ۷۶۱۴۹۸؛ deposit@ccdc.cam.ac.uk) سپرده شده است [۱۲]

جدول ۱. داده های بلوری و پالایش ساختار برای  $\text{Cu}(\text{TFA})_2$

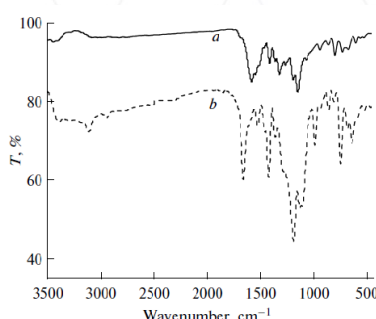
Parameter	Value
Formula weight	505.88
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P21/c$
Unit cell dimensions:	
$a, \text{ \AA}$	10.5806(14)
$b, \text{ \AA}$	11.1301(15)
$\alpha, \text{ deg}$	90
$\beta, \text{ deg}$	104.659(3)
$\gamma, \text{ deg}$	90
$V, \text{ \AA}^3$	913.9(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{calcd}}, \text{ mg/m}^3$	1.838
Absorption coefficient, $\text{mm}^{-1}$	1.504
$F(000)$	502
Crystal size, mm	$0.312 \times 0.231 \times 0.051$
$\theta$ range for data collection, deg	1.99–25.50
Index ranges	$-8 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 12,$ $-9 \leq l \leq 6$
Reflections collected	10,544
Independent reflections	4682/1699 ( $R_{\text{int}} = 0.228$ )
Absorption correction	Empirical
Data ( $I > 2\sigma(I)$ )/restraints/parameters	1699/0/134
Goodness of fit on $F^2$	1.148
Final $R$ indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.1012, R_{\text{w}} = 0.3122$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.1068, R_{\text{w}} = 0.3161$
Largest difference peak and hole, $e \text{ \AA}^{-3}$	2.271 and $-0.691$



#### ۴. نتایج و بحث

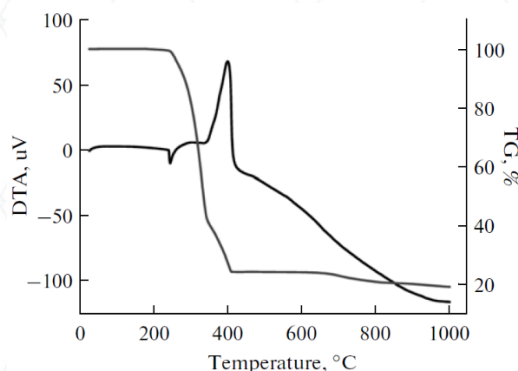
کمپلکس با بازده ۷۶/۲٪ بر اساس واکنش مس و ۲-تنوئیل‌تری‌فلوئورواستون سنتز گردید. کمپلکس با آنالیز عنصری، طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز پایداری حرارتی شناسایی شد. طیف IR کمپلکس I در شکل ۱ نشان داده شده است.

کشش و خمش C-H لیگاند آزاد TTFA در  $2933\text{ cm}^{-1}$  و  $1470\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $2948\text{ cm}^{-1}$  و  $1488\text{ cm}^{-1}$  جابجا شده‌اند که نشان‌دهنده شرکت اتم‌های اکسیژن کربونیل TTFA در کوئوردیناسیون است. باند جدیدی در طیف کمپلکس I مشاهده شد که مربوط به فرکانس ارتعاش کششی پیوند کووالانسی Cu-O است. پیک کشش کربونیل لیگاند آزاد  $1642\text{ cm}^{-1}$ ،  $1654\text{ cm}^{-1}$  به  $1578\text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس جابجا شده که کودورینه TTFA از طریق اکسیژن کربونیل را تایید می‌کند [۱۶-۱۸].



شکل ۱. طیف‌های IR برای کمپلکس I (a) و TTFA (b)

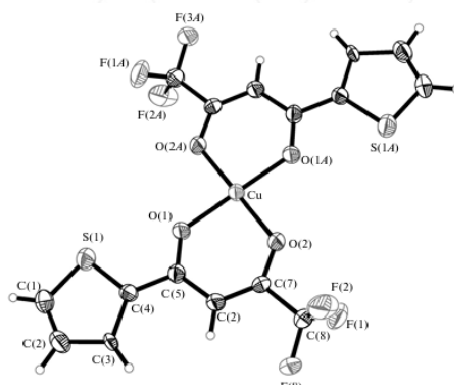
شکل ۲ منحنی‌های DTA و TG را در بازه دمایی ۲۵ تا  $900^{\circ}\text{C}$  در جریان هوا برای کمپلکس I نشان می‌دهد. کاهش وزن (۱۹/۱۳٪) با استوکیومتری محاسبه‌شده (۱۸/۹۷٪) همخوانی مطلوبی دارد. عدم کاهش وزن در TG از ۲۵ تا  $210^{\circ}\text{C}$  حاکی از عدم وجود آب بلوری است [۲۰ و ۱۹]. کمپلکس دو مرحله حرارتی متمایز نشان می‌دهد: مرحله اول ذوب در حدود  $40^{\circ}\text{C}$  همراه با اثر گرماگیر؛ مرحله دوم تجزیه به CuO با اثر گرما زای شدید و پیک در  $410^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۲. TG-DTA کمپلکس I.

تحلیل تک‌کریستال XRD نشان داد کمپلکس I ساختار مسطح حفظ می‌کند. اتم مس(II) چهار کوئوردینه با چهار اتم اکسیژن کربونیل از TTFA است. کمپلکس دارای پیکربندی مرکزتقارنی است و اتم Cu(II) محیط کوئوردیناسیونی متوازی‌الاضلاع

معکوس دارد. فواصل Cu-O برابر  $1.902(2)$  و  $1.912(2)$  آنگستروم، زوایای پیوند منتخب  $O(2)CuO(1)$   $93.7(3)^\circ$ ،  $C(5)O(1)Cu$   $127.9(6)^\circ$  و  $C(7)O(2)Cu$   $123.3(6)^\circ$  است. تمامی اتم‌های غیرهیدروژنی (به جز فلوئورهای (TTFA) در یک صفحه قرار دارند و هیدروژن‌ها ایزوتروپیک در نظر گرفته شدند [۲۱]. محیط کوئوردینه Cu(II) در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. طرح ORTEP کمپلکس I و شماره‌گذاری اتم‌ها.

## ۵. مراجع

1. Song, Y.L., Li, Y.T., Wu, Z.Y., J. Inorg. Biochem., 2008, vol. 102, no. 9, p. 1691.
2. Sigman, D.S., Graham, D.R., Aurora, V.D., Stern, A.M., J. Biol. Chem., 1979, vol. 254, no. 24, p. 12269.
3. Ramesh, V. Nagaraja, V., J. Mol. Biol., 1996, vol. 260, no. 1, p. 22.
4. Wang, X.L., Chao, H., Li, H., J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 3, p. 423.
5. Dhar, S., Nethaji, M., Chakravarty, A.R., J. Inorg. Biochem., 2005, vol. 99, no. 3, p. 805.
6. Easmon, J., Purstinger, G., Heinisch, G., J. Med. Chem., 2001, vol. 44, no. 13, p. 2164.
7. Ferrari, M.B., Bisceglie, F., Pelosi, G., J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 2, p. 301.
8. Song, B.A., Yang, S., Zhong, H.M., J. Fluorine Chem., 2005, vol. 126, no. 1, p. 87.
9. Magueur, G., Crousse, B., Charneau, S., J. Med. Chem., 2004, vol. 47, no. 10, p. 2694.
10. Gamage, S.A., Spicer, A.J., Rewcastle, G.W., J. Med. Chem., 2002, vol. 45, no. 3, p. 740.
11. Abdou, I.M., Saleh, A.M., Zohdi, H.F., Molecules, 2004, vol. 9, no. 3, p. 109.
12. Acheam Pong, Y.B., Adimado, A.A., Patel, K.S., Indian J. Pharm. Sci., 1984, vol. 46, no. 4, p. 207.
13. Dong, Y., BernersPrice, S.J., Thorburn, D.R., Biochem. Pharmacol., 1997, vol. 53, no. 1, p. 1673.
14. Rigobello, M.P., Messori, L., Marcon, J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 10, p. 1634.

15. McKeage, M.J., Maharaj, L., BernersPrice, S.J., Coord. Chem. Rev., 2002, vol. 232, p. 127.
16. Sheldrick, G.M., SHELXS97, Program for Xray Crystal Structure Determination, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
17. Sheldrick, G.M., SHELXL97, Program for Xray Crystal Structure Refinement, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
18. Zhou, M.F. and He, Q.Z., J. Rare. Earths., 2008, vol. 26, no. 4, p. 473.
19. Xu, D.F., Ma, S.Z., He, Q.Z., Du, G.Y., J. Rare. Earths., 2008, vol. 26, no. 5, p. 644.
20. Song, Y.M., Xu, J.P., Ding, L., J. Inorg. Bio chem., 2009, vol. 103, no. 3, p. 396.
21. Tamasi, G., Serinelli, F., Consumi, M., J. Inorg. Biochem., 2008, vol. 102, no. 11, p. 1862.