

تهیه و تعیین ساختار بلوری ترکیب کوئوردیناسیونی دو هسته ای بر پایه کادمیوم نیترات و

لیگاند 4,4'-oxydianiline

بهاره ابراهیمی و بهروز نوتاش*

گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
b_notash@sbu.ac.ir; Fax: +98 2122431663; Tel: +98 2129904363

چکیده

کمپلکس‌ها یا ترکیب‌های کوئوردیناسیونی تهیه شده از فلز و لیگاندهای آلی عاملدار به‌عنوان شاخه‌ای از شیمی معدنی هستند که به‌دلیل پتانسیل کاربردی در حوزه‌های متفاوت از جمله: لومینسانس، کاتالیست، سنسورهای چشمی، شیمی دارویی و ... توجه بسیاری از محققان شیمی و مهندسان مواد را به خود اختصاص داده‌اند. در این کار تحقیقاتی واکنشی از لیگاند 4,4'-oxydianiline (L) و نمک کادمیوم نیترات چهار آبه در سیستم حلال تتراهیدروفوران و استونیتریل منجر به تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب (1) $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ گردید.

کلیدواژه‌ها: ترکیب کوئوردیناسیونی، ساختار کریستالی، کادمیوم، تری کلینیک

Preparation and crystal structure determination of a dinuclear coordination compound based on cadmium nitrate and 4,4'-oxydianiline ligand

Bahare Ebrahimi and Behrouz Notash*

E-mail: b_notash@sbu.ac.ir; Fax: +98 2122431663; Tel: +98 2129904363
Department of Inorganic Chemistry, Shahid Beheshti University, 1983969411, Tehran, Iran.

Abstract

Coordination complexes or compounds prepared from metal and functional organic ligands are a branch of inorganic chemistry that has attracted the attention of many chemical researchers and materials engineers due to their potential applications in different fields such as luminescence, catalysts, optical sensors, etc. In this research work, the reaction of the ligand (L) 4,4'-oxydianiline and cadmium nitrate salt in the solvent system of tetrahydrofuran and acetonitrile leads to the formation of colorless cubic crystals of compound $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ (1).

Keywords: Coordination Compound, Crystal Structure, Cadmium, Triclinic

۱- مقدمه

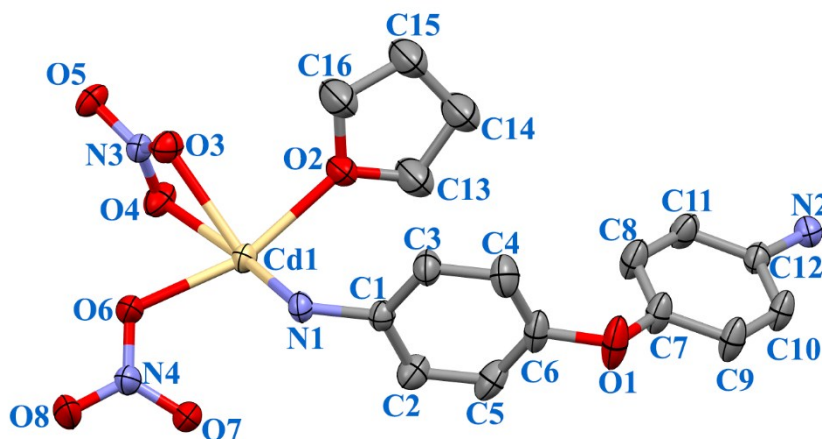
کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی مولکول‌هایی هستند که حاوی یک یا چند مرکز فلزی متصل به لیگاندها هستند. لیگاندها می‌توانند اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌هایی باشند که الکترون‌ها را به فلز منتقل می‌کنند. این ترکیب‌ها می‌توانند باردار یا خنثی باشند. وقتی باردار می‌شوند، یون‌های مخالف همسایه به پایداری کمپلکس کمک می‌کنند. یون فلزی به عنوان مرکز فلزی کمپلکس قرار دارد و توسط مولکول‌ها یا گونه‌های باردار دیگری که به عنوان لیگاند شناخته می‌شوند، احاطه شده است. درک نظریه کوئوردیناسیون در شیمی، بینشی در مورد شکل هندسی کمپلکس‌ها و ساختار ترکیب‌های کوئوردیناسیونی، که از یک اتم یا مولکول مرکزی متصل به اتم‌ها یا ترکیب‌های اطراف تشکیل شده‌اند، ارائه می‌دهد. کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی معدنی خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۱]. کمپلکس‌های فلزی هم‌چنین برای فرآیندهای مختلف بیولوژیکی ضروری هستند، به طوری که بسیاری از آنزیم‌ها، که به عنوان متالوآنزیم شناخته می‌شوند، از کمپلکس‌های فلزی تشکیل شده‌اند. در واقع، یون‌ها یا ترکیباتی که به عنوان کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی طبقه‌بندی می‌شوند، دارای یک اتم یا یون فلزی مرکزی به همراه مجموعه‌ای از یون‌ها یا مولکول‌های متصل به آن هستند. ترکیبات کوئوردیناسیونی از اواسط قرن هجدهم از طریق یافته‌های تجربی شناخته شده‌اند [۲]. شیمی فلزات و یون‌های فلزی در برهمکنش‌های آنها با سایر مولکول‌ها یا یون‌ها که منجر به ایجاد پیوندهای کووالانسی کوئوردیناسیونی می‌شود، اغلب به عنوان شیمی کوئوردیناسیونی شناخته می‌شود. این خانواده از ترکیب‌ها به واسطه پتانسیل کاربردی در زمینه‌های مختلف مانند: لومینسانس، کاتالیز، سنسورهای چشمی، شیمی دارویی و ... توجه بسیاری از دانشمندان را به خود اختصاص داده است [۳-۸].

۲- مواد و روش‌ها

ترکیب کوئوردیناسیونی ۱ با روش نفوذ واکنشگر حاصل شد. در ابتدا ۰/۱ mmol از نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در حلال تتراهیدروفوران در دمای 50°C به صورت کامل حل شد. در ادامه، ۰/۱ mmol از لیگاند L در حلال استونیتریل و تحت حرارت در دمای 50°C به صورت کامل حل شده و به لوله آزمایش منتقل شد. سپس مخلوط دو حلال تتراهیدروفوران و استونیتریل به عنوان لایه بافر به آهستگی و از طریق دیواره لوله به محلول لایه اول اضافه شد. سپس محلول فلزی بالای لایه میانی به آرامی لایه نشانی شد و در لوله آزمایش محکم بسته شد و اجازه داده شد تا محلول‌ها به آرامی در هم نفوذ کنند. بلورهای بی‌رنگ مکعبی شکل ترکیب ۱ مناسب برای آنالیز پراش اشعه ایکس، بعد از گذشت یک هفته روی دیواره لوله آزمایش تشکیل شدند.

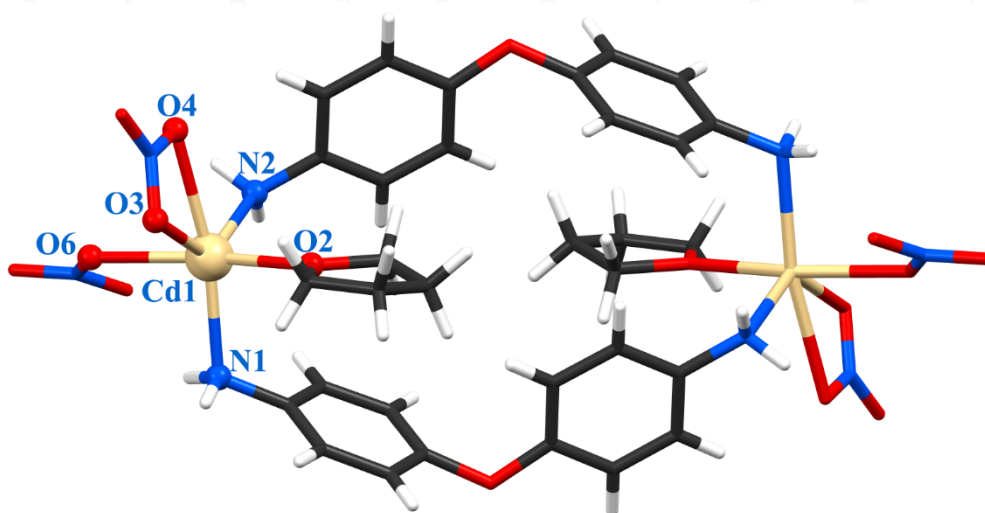
۳- بحث

واکنش لیگاند L و نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۱:۱ در سیستم حلال استونیتریل و تتراهیدروفوران با بهره‌گیری از روش نفوذ واکنشگر منجر به تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب ۱ در لوله نفوذ شدند. مطالعات پراش اشعه ایکس روی تک‌بلورهای این ترکیب بیانگر متبلور شدن این ترکیب در سیستم کریستالی تری‌کلینیک با گروه فضایی P1 می‌باشد. تصویری از بیضوی‌های گرمایی در واحد بی‌تقارن این کمپلکس دوهسته‌ای را نشان می‌دهد (شکل ۱). اطلاعات پالایش ساختار و داده‌های کریستالوگرافی ترکیب ۱ در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱ تصویری از بیضوی‌های گرمایی از واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ با سطح احتمال ۳۰٪ (برای وضوح بیشتر هیدروژن‌ها حذف شده‌اند).

واحد بی‌تقارن این ترکیب شامل: یک یون کادمیوم (II)، یک لیگاند L، یک آنیون نیترات تک‌دندانه، یک آنیون نیترات دو دندانه و یک مولکول تتراهیدروفوران کوئوردینه است. همچنین محیط کوئوردیناسیونی اطراف هر فلز کادمیوم (II) به صورت اکتاهدارل (N_2O_4) انحراف یافته است و دو اتم نیتروژن از دو لیگاند L و سه اتم اکسیژن از دو آنیون نیترات (تک‌دندانه، دو دندانه) و یک اتم اکسیژن از یک مولکول تتراهیدروفوران به مرکز فلزی کادمیوم (II) متصل شده‌اند. در شکل ۲، تصویر محیط کوئوردیناسیونی یون‌های کادمیوم (II) نشان داده شده است.

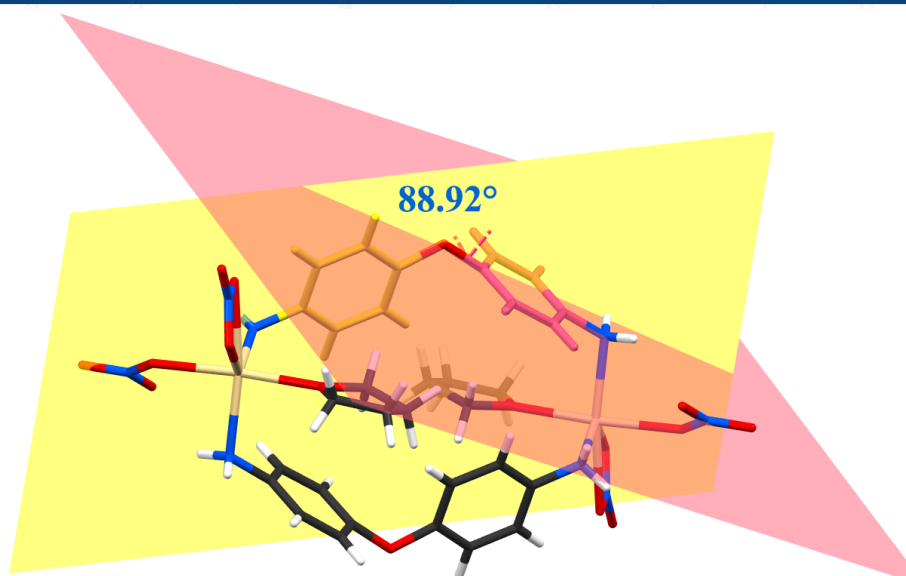


شکل ۲ تصویری از محیط کوئوردیناسیونی اطراف مراکز کادمیوم (II) در ترکیب ۱.

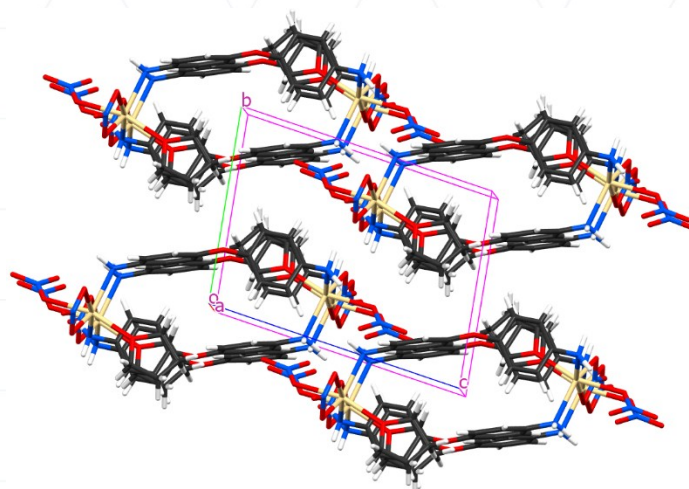
جدول ۱ خلاصه‌ای از اطلاعات کریستالی و پالایش ساختار مربوط به ترکیب ۱

empirical formula	C ₃₂ H ₄₀ N ₈ O ₁₆ Cd ₂
formula weight / g mol ⁻¹	1017.54
habit, crystal color	block, colorless
temperature /K	298.15
wavelength λ /Å	0.71073
crystal system	triclinic
space group	P1
crystal size /mm	0.5×0.4×0.4
a /Å	8.9379(18)
b /Å	9.3202(19)
c /Å	12.387(3)
α /deg	97.19(3)
β /deg	98.31(3)
γ /deg	101.75(3)
volume /Å ³	986.8(4)
Z	1
$d_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.712
2 θ range/deg	4.522 - 49.988
F(000)	512.0
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.158
index ranges	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 13
data collected	7443
unique data (R_{int})	3453 (0.0719)
parameters, restraints	244, 0
$R_1^a, wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0513, 0.1343
GOF on F^2 (S)	1.040
largest diff peak, hole /e Å ⁻³	1.40, -0.98
$^a R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $^b wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$	

این نکته باید ذکر شود که دو واحد لیگاند L بین دو مرکز فلزی کادمیوم (II) پل شده است و یک کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای بر پایه فلز کادمیوم را ایجاد می‌کند. تصویر این کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای در شکل ۲ نشان داده شده است. علاوه بر این، زاویه‌های اندازه‌گیری شده بین صفحات حلقه‌های پیریدین در دو لیگاند L برابر با ۸۸/۹۳° می‌باشند. بنابراین لیگاند L در این ترکیب از حالت مسطح خارج شده است. در شکل ۳، تصویری از این زاویه بین صفحات حلقه‌های پیریدین در لیگاند L نشان داده شده است. دیاگرام انباشتگی ترکیب ۱ در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳ تصویری از زاویه‌های اندازه‌گیری شده بین صفحات حلقه‌های پیریدین در لیگاند L در ترکیب ۱.



شکل ۴ تصویری از انباشتگی ترکیب ۱.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، با بهره‌گیری از واکنش لیگاند L و نمک کادمیوم نیترات چهار آبه در سیستم حلال‌های استونیتریل/تتراهیدروفوران و روش نفوذ واکنشگر، بلورهای مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب (۱) $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ بعد از گذشت یک هفته روی دیواره ظرف تشکیل شد. در این ترکیب، دو واحد لیگاند بین دو مرکز کادمیوم پل شده و تشکیل یک کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای را می‌دهد.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی دانشگاه شهید بهشتی صمیمانه قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] Aziz, K. N.; Ahmed, K. M.; Omer, R. A.; Qader, A. F.; Abdulkareem, E. I., 2025. A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance. *Rev. Inorg. Chem.*, 45, 1-19.
- [2] Basolo, F.; Johnson, R. C.; Carl, R. 1986. Coordination Chemistry, (Science Reviews); The University of California: USA.
- [3] Dixon, I. M., Collin, J. P., Sauvage, J. P., Flamigni, L., Encinas, S., & Barigelletti, F. 2000. A family of luminescent coordination compounds: iridium (III) polyimine complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 29, 385-391.
- [4] Olea-Román, D., Solano-Peralta, A., Pistolis, G., Petrou, A. L., Kaloudi-Chantzea, A., Esturau-Escofet, N., ... & Castillo-Blum, S. E. 2018. Lanthanide coordination compounds with benzimidazole-based ligands. luminescence and EPR. *J. Mol. Struct.*, 1163, 252-261.
- [5] Gamez, P., de Hoog, P., Lutz, M., Spek, A. L., & Reedijk, J. 2003. Coordination compounds from 1, 3, 5-triazine-derived multi-directional ligands: application in oxidation catalysis. *Inorganica Chim. Acta*, 351, 319-325.
- [6] Jashnsaz, S., Bikas, R., Heydari, N., Krawczyk, M. S., & Lis, T. 2025. Synthesis, Structural, and Electrochemical Studies of Cr (III) Coordination Compound With Guanidine-Hydrazone Ligand and Its Catalytic Activity in the Oxidation of Benzyl Alcohol. *Appl. Organomet. Chem.*, 39, e70134.
- [7] Maqsood, F., Al-Rawi, S. S., Ibrahim, A. H., Jamil, F., Zafar, A., Iqbal, M. A., ... & Atif, M. 2025. Recent trends in medicinal applications of mercury based organometallic and coordination compounds. *Rev. Inorg. Chem.*, 45, 375-396.
- [8] Cardoso, J., Pinto, E., Sousa, E., & Resende, D. I. 2025. Redefining antifungal treatment: the innovation of metal-based compounds. *J. Med. Chem.*, 68(5), 5006-5023.