



دانشگاه پیام نور



دوازدهمین همایش ملی شیمی پیام نور

تهیه و شناسائی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی متشکل از پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید N-اکساید در مجاورت لیگاندهای کمکی نیتروژن دهنده

مسعود میرزائی*، حسین اشتیاق-حسینی، فرشته صادقی

دانشکده‌ی علوم، بخش شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، کد پستی ۹۱۷۷۵۱۴۳۶

E-mail address: mirzaeesh@um.ac.ir

چکیده

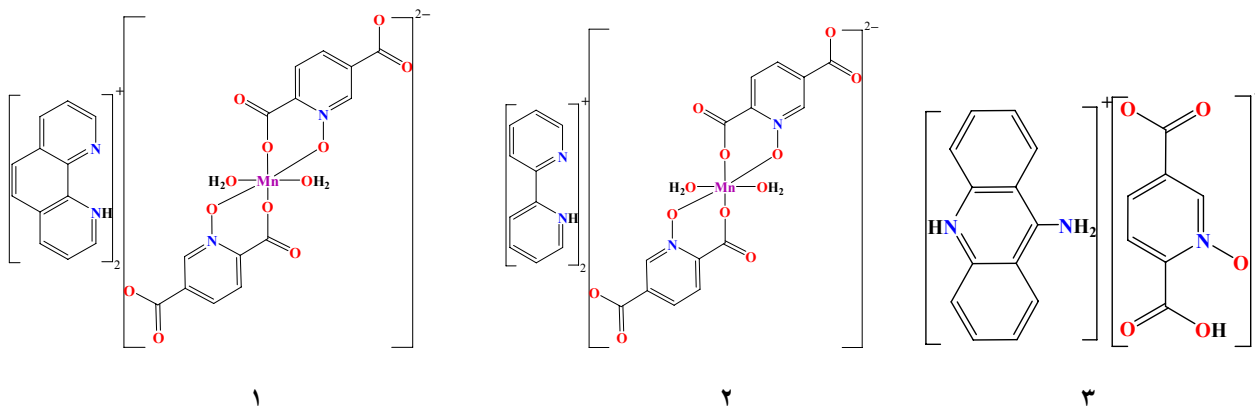
در این پژوهش، ساختار بلوری-مولکولی سه ترکیب جدید حاوی دو کمپلکس کوئوردیناسیونی و یک نمک انتقال پروتون از پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید N-اکساید در شرایط متفاوت تهیه شد. تاثیر بازهایی از قبیل ۱،۱۰-فنانترولین، ۲، ۲، بی‌پیریدین و ۹-آمینوآکریدین بر ساختارهای بلوری-مولکولی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب‌های (1) $(\text{Hphen})_2[\text{Mn}(\text{pydco})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ و (2) $(2,2\text{-Hbipy})_2[\text{Mn}(\text{pydco})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3) $(\text{H9a-acr})(\text{Hpydco})$ ($\text{H}_2\text{pydco} = \text{pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide}$, phen = 1,10-phenanthroline, 2,2-bipy = 2,2'-bipyridine, 9a-acr = 9-aminoacridine) سنتز شده با روش‌های فیزیکی-شیمیایی تجزیه عنصری، اسپکتروسکوپی زیر قرمز، هدایت‌سنجی و وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، مورد شناسایی قرار گرفتند. مد کوئوردیناسیونی لیگاند پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید N-اکساید به فلز منگنز نیز در مقایسه با لیگاند پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید بررسی شد. کلید واژگان: مهندسی بلور، منگنز، پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید N-اکساید، انتقال پروتون، ساختار بلوری.

۱. مقدمه

امروزه انتقال پروتون نقش اساسی در بسیاری از رشته‌ها مانند شیمی، بیوشیمی، بیولوژی و فیزیک ایفا می‌کند. ترکیب‌های انتقال پروتون به خاطر توانایی ذاتی لیگاندها در انجام واکنش کمپلکس‌زایی با فلزهای گوناگون در حلال‌های قطبی نظیر آب، اتانول، متانول، تتراهیدروفوران و دی‌متیل سولفوکساید که منتهی به تشکیل کمپلکس‌های محلول در آب می‌شود، حائز اهمیت است. بازهای آلی حاوی گروه‌های آمینی و مشتقات دی‌کربوکسیلیک اسیدهای محلول در آب که اهمیت دارویی به سزایی دارند، از جمله ترکیب‌هایی هستند که به عنوان لیگاند های انتقال پروتون مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجا که درک چگونگی انجام و یا همان مکانیسم واکنش‌های شیمیایی برای یک شیمیدان مهم است، در سال‌های اخیر گروه‌های پژوهشی متفاوت در ایران و سایر کشورهای جهان به بررسی عوامل موثر در انجام مکانیسم انتقال پروتون بین یک مشتق دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان اسید برونشستد و یک باز آلی آلیفاتیکی یا آروماتیکی حاوی اتم نیتروژن یا گروه آمینی به عنوان باز برونشستد، پرداخته‌اند. باتوجه به نتایج بدست آمده بدیهی است که پس از انتقال پروتون بین اسید و باز بکارگرفته شده و به دنبال آن تولید جفت یون، برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی و جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین جفت یون‌ها، نقش بسزایی در پایداری شبکه ایفا می‌کنند. با توجه به مطالب بالا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ویژگی ساختاری و شیمیایی اسید و باز انتخاب شده و هم‌چنین نوع حلال و شرایط فیزیکی-شیمیایی اعمال شده در طول انجام واکنش، تاثیر به سزایی در سنتز درست فرآورده‌های مورد نظر دارد. سنتز این ترکیب‌ها از لیگاند پیریدین-۲،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید N-اکساید و بازهایی از قبیل ۱،۱۰-فنانترولین، ۲، ۲، بی‌پیریدین و ۹-آمینوآکریدین از طریق بکارگیری مکانیسم انتقال پروتون انجام



شد. بر اساس کارهای گزارش شده در پایگاه‌های اطلاعاتی می‌توان این‌طور گفت که در آن‌ها آنیون‌های کربوکسیلاتی از طریق پیوند هیدروژنی با کاتیون‌های آلی و حلال و همچنین برقراری برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی، منجر به تشکیل کمپلکس‌ها شده‌اند.



۲. روش کار آزمایشگاهی

روش تهیه کمپلکس ۱:

مخلوطی از پیریدین-۲،۵-دی کربوکسیلیک اسید N-اکساید (۰/۳۷ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، کلرید منگنز چهار آب (۰/۲۵ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، ۱۰۱-فنانترولین (۰/۳۶ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، اتانول (۵ میلی‌لیتر) و آب (۲۰ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت همزده شد. بعد از دو هفته به روش تبخیر حلال در دمای محیط کریستال‌های زرد کم‌رنگ با بازده ۳۵٪ حاصل شد.

(mp ۲۰۰ °C), **1**. Anal. Calc. for $C_{38}H_{30}MnN_6O_{12}$: C, ۵۵/۸۲; H, ۳/۷۰; N, ۱۰/۲۸. Found: C, ۵۷/۳۳; H, ۳/۱۵; N, ۱۰/۳۸%. IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): ۳۴۴۶, ۳۰۷۶, ۱۶۷۸, ۱۵۳۷, ۱۳۹۳, ۱۲۴۵, ۱۱۵۱, ۱۰۲۲, ۸۴۸, ۷۶۹, ۷۲۱, ۶۶۳.

روش تهیه کمپلکس ۲:

مخلوطی از پیریدین-۲،۵-دی کربوکسیلیک اسید N-اکساید (۰/۳۷ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، کربنات منگنز شش آب (۰/۲۳ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، ۲-بی‌پیریدین (۰/۳۱ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، متانول (۱۵ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت همزده شد. بعد از ده روز به روش تبخیر حلال در دمای محیط کریستال‌های بی‌رنگ با بازده ۴۶٪ حاصل شد.

(mp ۱۸۷ °C), **2**. Anal. Calc. for $C_{36}H_{34}MnN_6O_{12}$: C, ۵۴/۲۱; H, ۴/۳۰; N, ۱۰/۵۴. Found: C, ۵۶/۴۱; H, ۳/۲۰; N, ۱۱/۱۰%. IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): ۳۴۰۰, ۳۰۷۴, ۱۶۹۰, ۱۵۶۴, ۱۵۵۴, ۱۵۱۷, ۱۴۰۱, ۱۲۶۵, ۱۲۲۰, ۱۰۷۵, ۱۰۱۹, ۷۶۶, ۶۷۳.

روش تهیه کمپلکس ۳:

مخلوطی از پیریدین-۲،۵-دی کربوکسیلیک اسید N-اکساید (۰/۳۷ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، کلرید منگنز چهار آب (۰/۳۹ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، ۹-آمینوآکریدین (۰/۲۵ گرم، ۰/۲ میلی‌مول)، اتانول (۱۰ میلی‌لیتر) و آب (۵ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت همزده شد. به روش تبخیر حلال در دمای محیط کریستال‌های زرد رنگ با بازده ۴۰٪ حاصل شد.

(mp ۲۴۴ °C), **3**. Anal. Calc. for $(C_{20}H_{16}MnN_3O_5)_2$: C, ۶۳/۴۹; H, ۴/۲۶; N, ۱۱/۱. Found: C, ۶۳/۰۶; H, ۴/۶۰; N, ۱۰/۸۶%. IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): ۳۴۰۷, ۳۱۴۹, ۲۹۶۲, ۱۶۴۶, ۱۶۰۳, ۱۵۴۹, ۱۴۸۶, ۱۳۷۳, ۱۳۵۱, ۱۲۶۹, ۱۲۳۰, ۱۱۶۴, ۱۱۲۸, ۹۵۴, ۹۰۳, ۷۵۰, ۶۵۳.



۳. نتایج و بحث

بررسی طیف زیرقرمز

نوارهای مشاهده شده در بازه $3400-3000 \text{ cm}^{-1}$ را می توان به ارتعاش های کششی گروه های آمینی و مولکول های آب نسبت داد. نوارهای قوی گروه های کربوسیلیاتی در بازه $1690-1540 \text{ cm}^{-1}$ برای ارتعاش کششی نامتقارن و $1400-1315 \text{ cm}^{-1}$ برای ارتعاش کششی متقارن مشاهده شد. تفاوت فرکانسی بین نوارهای مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوسیلیات بیش تر برای نشان دادن ارتباط طیف زیرقرمز با نحوه کوئوردیناسیون گروه کربوسیلیات به فلز بکار می رود. این مقادیر برای گروه های کربوسیلیات که به صورت تکدندانه و دودندانه متصل می شوند بترتیب بیش تر و کم تر از 200 cm^{-1} است. وجود نوارهایی در محدوده $1270-1200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی N-O است. نبود نوارهای شاخص در محدوده 1726 cm^{-1} که مربوط به گروه های کربوکسیلی است، پروتون زدائی شدن کامل گروه های کربوکسیلی در نتیجه ی واکنش با یون فلزی منگنز را تأیید می کند. نوارهای ضعیف که در بازه $760-740 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود به ارتعاش خمشی درون صفحه ای گروه O-C-O مربوط است. هدایت مولاری ترکیب شماره ۱ $1.0 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{lit}$ است. منحنی وزن سنجی حرارتی (TGA) ترکیب ۲، خروج مولکول های ۲، ۲-پیپیدین و آب در دمای 189°C (محاسبه شده: $43/68\%$ ؛ مشاهده شده: $45/35\%$) و در مرحله ی دوم، خروج مولکول های پیپیدین-۲، ۵-دی کربوکسیلیک اسید N-اکساید 286°C (محاسبه شده: $45/86\%$ ؛ مشاهده شده: $44/63\%$).

۴. مراجع

1. M. Mirzaei, H. Aghabozorg, H. Eshtiagh-Hosseini, J. Iran Chem. Soc., (2011), 8, 580.
2. H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mirzaei, M. Biabani, V. Lippolis, M. Chahkandi, C. Bazzicalupi, CrystEngComm., (2013), 15, 6752.
3. H.L. Sun, X.L. Wang, L. Jia, W. Cao, K.Z. Wang, M. Du, CrystEngComm., (2012), 14, 512.
4. C.X. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, J. Coord. Chem., (2006), 59, 389.
5. M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, Z. Karrabi, K. Molčanov, E. Eydizadeh, J.T. Mague, A. Bauzá, A. Frontera, CrystEngComm., (2014), 16, 5352.



Synthesis and characterization coordination complexes containing pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide in the presence N-donor auxiliary ligands

Masoud Mirzaei*, Hossein Eshtiagh-Hosseini and Fereshteh Sadeghi

Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad 917751436, I.R. Iran

E-mail address: mirzaeesh@um.ac.ir

Abstract

In this study, the crystal and molecular structures of three new compounds containing two coordination complexes and one proton transferred salt of pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide were prepared at different reaction conditions. Bases influence such as 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, and 9-aminoacridine on the structures was detected. The compounds (Hphen)₂[Mn(pydco)₂(H₂O)₂] (**1**), (H2,2'-bipy)₂[Mn(pydco)(H₂O)₂] (**2**), and (H9a-acr)(Hpydco) (**3**) (where H₂pydco = pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide, phen = 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine and 9a-acr = 9-aminoacridine) were synthesized and characterized by physico-chemical methods such as elemental analysis, infrared spectroscopy, conductometry, and thermal gravimetric analyses (TGA). Coordination modes of pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide to manganese(II) was also considered in comparison to pyridine-2,5-dicarboxylic acid modes.

Keywords: Crystal engineering, Pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide, Proton transfer, Crystal structure.

References

1. M. Mirzaei, H. Aghabozorg, H. Eshtiagh-Hosseini, J. Iran Chem. Soc., (2011), 8, 580.
2. H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mirzaei, M. Biabani, V. Lippolis, M. Chahkandi, C. Bazzicalupi, CrystEngComm., (2013), 15, 6752.
3. H.L. Sun, X.L. Wang, L. Jia, W. Cao, K.Z. Wang, M. Du, CrystEngComm., (2012), 14, 512.
4. C.X. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, J. Coord. Chem., (2006), 59, 389.
5. M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, Z. Karrabi, K. Molčanov, E. Eydizadeh, J.T. Mague, A. Bauzá, A. Frontera, CrystEngComm., (2014), 16, 5352.