

# سنتر و شناسایی کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف

## دارای دهنده تیواتری با یون‌های فلزی

### منگنز (II)، کبالت (III)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II)

احمد علی دهقانی فیروزآبادی\*، سیده مریم حسینی مقدم

دانشکده شیمی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

**چکیده:** برای تهیه لیگاند ۲-(۲-پیریدین-۲-یل متیل آمین) فیل تیو (تیل ایمنو) متیل فنول (HL)، نخست آمین تیواتری نامتقارن ۲-(۲-آمینو اتیل تیو)-N-(پیریدین-۲-یل متیل آنیلین) با واکنش جانشینی هسته دوستی ۲-آمینو تیوفنول با N-(۲-برمو اتیل) فتالیمید و سپس در واکنش تجمعی با پیریدین-۲-کرالدهید و حذف گروه فتالیمید با هیدرازین هیدرات تهیه شد. آنگاه از واکنش تجمعی این آمین تیواتری نامتقارن با ۲-هیدروکسی بنزالدهید لیگاند HL به دست آمد. کمپلکس‌های باز شیف منگنز (II)، کبالت (III)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II) از این لیگاند به روش تجمع در حضور یون فلز سنتر شدند. آمین تیواتری و لیگاند نامتقارن باز شیف به وسیله روش‌های طیف سنجی مناسبانند IR و  $^1H-^{13}C$  NMR و همچنین کمپلکس‌های باز شیف نامتقارن با روش‌های IR، UV-Vis، هدایت مولی و تجزیه عنصری شناسایی شدند.

**واژه‌های کلیدی:** لیگاند تیواتری، لیگاند باز شیف نامتقارن، کمپلکس باز شیف نامتقارن، آمین نامتقارن

**KEYWORDS:** Thioether ligand; Unsymmetrical Schiff base ligand; Unsymmetrical Schiff base complex, Unsymmetrical amine

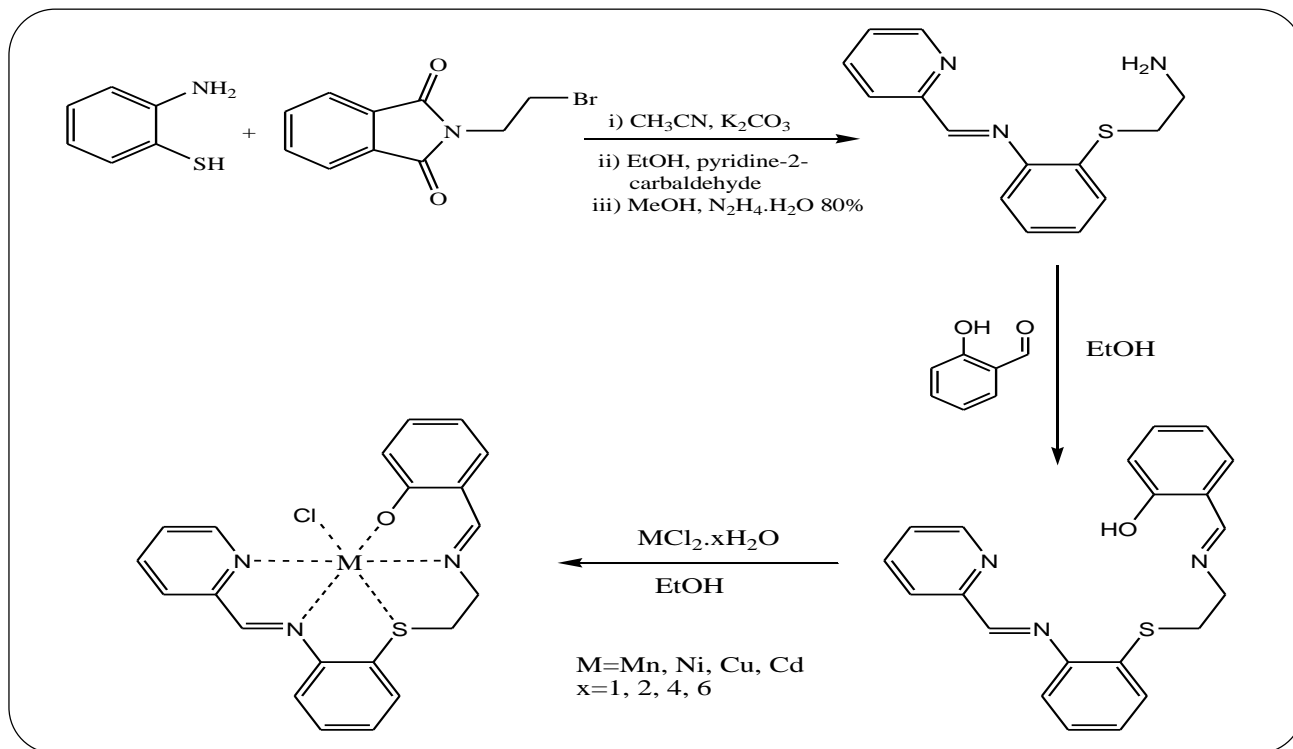
#### مقدمه

در ساختمان متالوپروتئین‌ها نسبت به هم‌تایان متقارن خود ارائه دهند [۵]. لیگاندهای باز شیف نامتقارن دارای اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در سال‌های اخیر بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند. این لیگاندها به علت حضور اتم‌های دهنده سخت (نیتروژن و اکسیژن) و نرم (گوگرد) در ساختار خود با طیف گسترده‌ای از یون‌های فلزی (سخت و نرم)، کمپلکس‌های پایداری با خواص فیزیکی و شیمیایی جالب تشکیل می‌دهند که بالقوه در فعالیت‌های زیستی مفید هستند [۱۶-۶]. لیگاندهای دارای پنج اتم دهنده نسبت به گونه‌های چند دندانه کم‌تر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لیگاندهای پنج دندانه که اتم‌های نیتروژن،

لیگاندهای باز شیف به روش‌های گوناگونی مانند ساختار، بار، نوع و تعداد اتم‌های کوئوردینه شونده و غیره دسته بندی می‌شوند [۴-۱]. طراحی و ساخت لیگاندهایی که بتوانند در دسته‌های بیش‌تری از این طبقه بندی‌ها قرار بگیرند از اهمیت بالایی برخوردار است و ویژگی‌های متفاوت و ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. به عنوان نمونه، لیگاندهای متقارن و نامتقارن که از نظر ساختاری همانند هستند، در سامانه‌های زیستی و فرایندهای کاتالستی عمل کرد متفاوتی از خود نشان می‌دهند. لیگاندهای باز شیف نامتقارن می‌توانند اطلاعات بیش‌تری در مورد ساختار ترکیب، محیط اطراف یون فلزی و محل‌های اتصال فلز

\*E-mail: aadehghani@yazd.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات



شکل ۱- سنتز لیگاند پنج دندانه نامتقارن باز شیف با دهنده‌های N3OS و کمپلکس‌های آن.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

۲-هیدروکسی بنزآلدهید، پیریدین-۲-کرآلدهید، ۲-آمینوتیوفنول و N-۲-برمواتیل فتالیمید و نمک‌های فلزی به صورت تجاری از شرکت‌های مرک و آلدریچ تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. همه حلال‌ها و ترکیب‌های مورد استفاده به صورت تجاری تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های ارتعاشی (IR) آمین تیواتری، لیگاند HL و کمپلکس‌ها با دستگاه FT-IR BRUKER 55 EQUINOX گرفته شده است. طیف‌های الکترونی لیگاند HL و کمپلکس‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتری GBC UV-Visible Cintralol با سل کوآرتز ۱ سانتی‌متر در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در حلال DMF ثبت شده است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR با دستگاه NMR ۵۰۰ مگاهرتز ساخت شرکت بروکر<sup>۱</sup> ثبت شده‌اند. داده‌های هدایت مولی از محلول ۰/۰۰۱ مولار و در حلال DMF در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از دستگاه Metrohm 660 conductometer ثبت شده است. داده‌های تجزیه عنصری (C.H.N) کمپلکس‌های

اکسپشن و گوگرد در ساختارشان وجود دارد، دارای جذابیت بیش‌تری هستند. کمپلکس‌های این لیگاندها می‌توانند به‌عنوان مدل برای بررسی واکنش‌های آنزیمی، خواص اکسایش - کاهش و سوخت و ساز بدن که توسط متالوپروتئین‌ها و متالوآنزیم‌ها کاتالیز می‌شوند، نقش اصلی را بازی کنند و به یکی از جذاب‌ترین موضوع پژوهشی در زمینه علم بیوشیمی و بیوشیمی معدنی تبدیل شده‌اند [۲۴-۱۷]. لیگاندهای خنثی و آنیونی به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و لیگاندهای دارای حلقه فنولی و پیرولی این توانایی را دارند که در تشکیل کمپلکس به هر دو صورت خنثی و آنیونی عمل کنند [۲۹-۲۵].

به تازگی سنتز و شناسایی لیگاند پنج دندانه نامتقارن باز شیف با دهنده‌های N3S2 و کمپلکس‌های منگنز(II)، نیکل(II)، مس(II)، روی(II) و کادمیوم(II) آن گزارش شد [۳۰]. در این کار، سنتز لیگاند جدید پنج دندانه نامتقارن باز شیف با دهنده‌های N3OS (شکل ۱) و کمپلکس‌های منگنز(II)، کبالت(III)، نیکل(II)، مس(II) و کادمیوم(II) آن گزارش شده و آمین تیواتری و لیگاند نامتقارن باز شیف به‌وسیله روش‌های طیف سنجی مناسب مانند IR و  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR و همچنین کمپلکس‌های باز شیف نامتقارن با روش‌های UV-Vis، IR و تجزیه عنصری شناسایی شده است.

(۱) Bruker

**روش تهیه لیگاند ۲-((۲-۲-پیریدین-۲-ایل متیلن آمین) فنیل تیو) اتیل ایمنو) متیل فنول (HL)**

برای تهیه لیگاند HL، ۰/۱۲۲ گرم (۱ میلی مول) ۲-هیدروکسی بنز آلدهید در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد و تحت بازروانی قرار گرفت. سپس به آن مقدار ۰/۲۵۷ گرم (۱ میلی مول) آمین تیواتری ۲-((۲-آمینواتیل تیو)-N-پیریدین-۲-ایل متیلن) آنیلین حل شده در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق قطره قطره افزوده شد و بازروانی به مدت ۳ ساعت دیگر ادامه یافت. حجم محلول توسط حرارت تا مقدار تقریبی ۵ میلی لیتر کم شده و باقیمانده حلال در دمای معمولی تبخیر شد برای خلص سازی بیش تر ماده روغنی به دست آمده با پترولیوم بنزن برای چند دقیقه خوب مالش داده و پترولیوم بنزن جدا شد (این لیگاند در هوا ناپایدار بوده و به مرور زمان به مواد اولیه تجزیه می شود) (شکل ۱).

Yield: (85%). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2500-3000  $\nu(\text{O-H})$ ; 1629, 1613  $\nu(\text{C=N})$ ; 752  $\nu(\text{C-S})$ .  $^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta\text{H}$ : 3.12 (2H, t), 3.76 (2H, t), 6.70-6.77 (2H, m), 6.92 (1H, t), 7.01 (2H, t), 7.09 (2H, d), 7.17 (1H, t), 7.29 (1H, d), 7.35-7.48 (3H, m), 8.36 (1H, s), 8.75 (1H, s), 11.43 (1H, br);  $^{13}\text{C NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta\text{C}$ : 38.00, 45.13, 117.47, 117.59, 117.72, 120.16, 132.99, 133.87, 136.65, 160.24, 165.14; UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 309 ( $\log\epsilon = 3.15$ ), 386 ( $\log\epsilon = 2.98$ );  $\Lambda\text{m}$  (DMF)  $35.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

**روش عمومی تهیه کمپلکس ها**

برای تهیه کمپلکس های منگنز (II)، کبالت (III)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II) با لیگاند HL، ۰/۱۲۲ گرم (۱ میلی مول) ۲-هیدروکسی بنز آلدهید در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل کرده و تحت بازروانی قرار گرفت. سپس به آن مقدار ۰/۲۵۷ گرم (۱ میلی مول) آمین تیواتری ۲-((۲-آمینواتیل تیو)-N-پیریدین-۲-ایل متیلن) آنیلین حل شده در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق قطره قطره افزوده شد و بازروانی به مدت ۳ ساعت دیگر ادامه یافت. سپس مقدار مناسب از نمک فلزی مورد نظر (۱ میلی مول) حل شده در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق قطره قطره اضافه و به مدت ۲ ساعت دیگر بازروانی شد. به مخلوط به دست آمده مقدار ۰/۱۰۱ گرم (۱ میلی مول) تری اتیل آمین افزوده شد. بعد از ۱ ساعت بازروانی، حجم محلول تا مقدار تقریبی ۱۰ میلی لیتر کاهش داده و پس از سرد شدن رسوب به دست آمده را صاف شده و با اتانول مطلق سرد شستشو داده شد (شکل ۱).

سنتز شده با دستگاه تجربه عنصری CHNS-PERKIN ELMER-0.2400II اندازه گیری شده اند.

**روش تهیه آمین تیواتری ۲-((۲-آمینواتیل تیو)-N-پیریدین-۲-ایل متیلن) آنیلین**

به محلول شامل ۳/۷۵ گرم (۳۰ میلی مول) ۲-آمینو تیوفنول حل شده در ۲۵ میلی لیتر استونیتریل، ۴/۱۴ گرم (۳۰ میلی مول) پتاسیم کربنات افزوده شده و به مدت ۱ ساعت بازروانی شد. سپس در حالت بازروانی به این مخلوط ۵۰ میلی لیتر محلول استونیتریل شامل ۷/۶۲ گرم ۲-N-برمو اتیل فتالیامید به آهستگی افزوده شد و بازروانی به مدت ۸ ساعت دیگر ادامه یافت. سپس مخلوط به دست آمده در حالت گرم صاف شده و محلول زیر صافی به طور کامل تبخیر شد.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3431, 3341  $\nu(\text{NH}_2)$ ; 1768, 1709  $\nu(\text{C=O})$ ; 748  $\nu(\text{C-S})$ .

ماده به دست آمده در اتانول مطلق حل شده و به آن مقدار ۳/۲۱ گرم (۳۰ میلی مول) پیریدین-۲-کربالدهید حل شده در اتانول مطلق به صورت قطره قطره افزوده و به مدت ۸ ساعت بازروانی شد. سپس حجم حلال کم کرده و جامد به دست آمده صاف شد.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1771, 1709  $\nu(\text{C=O})$ ; 1627  $\nu(\text{C=N})$ ; 742  $\nu(\text{C-S})$ .

ماده به دست آمده در متانول حل شد و به آن ۲ میلی لیتر هیدرازین هیدرات ۸۰ درصد به آهستگی افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت بازروانی شد. ماده به دست آمده در حمام آب یخ سرد شد و رسوب فتال هیدرازین به دست آمده به وسیله صاف کردن جدا و آمین مورد نظر پس از تبخیر کامل حلال به دست آمد. برای خلص سازی بیش تر، آمین در دی کلرومتان حل کرده و باقیمانده فتال هیدرازین نیز به وسیله صاف کردن جدا شد (شکل ۱).

Yield: (73%). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3342, 3175  $\nu(\text{NH}_2)$ ; 1606  $\nu(\text{C=N})$ ; 745  $\nu(\text{C-S})$ .  $^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta\text{H}$ : 3.10 (2H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , t), 3.76 (2H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , t), 4.2-4.7 (2H, br), 6.74 (1H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , t), 6.77 (1H,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , d), 6.92 (1H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , t), 7.00 (1H,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , d), 7.17 (1H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , t), 7.23 (1H,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , d), 7.35 (1H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , t), 7.44 (1H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , d), 8.36 (1H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta\text{C}$ : 35.70, 58.93 (C-C, aliphatic), 115.45, 117.48, 118.96, 119.02, 130.46, 131.78, 132.78, 136.65, 148.95, 161.57 (aromatic ring), 166.43 (-C=N).

کششی گروه  $\text{NH}_2$  در  $3341 \text{ cm}^{-1}$  و  $3431 \text{ cm}^{-1}$  و پیک ارتعاشی مربوط به C-S در  $748 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در طیف فروسرخ ترکیب به دست آمده از افزودن پیریدین-۲-کربالدهید، پیک‌های ارتعاشی کششی گروه  $\text{NH}_2$  حذف و به جای آن پیک ارتعاشی گروه  $\text{C}=\text{N}$  در ناحیه  $1627 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد که نشان‌دهنده انجام واکنش باز شیف است. طیف فروسرخ آمین تیواتری در ناحیه  $1800-1650 \text{ cm}^{-1}$  هیچ پیکی نشان نداده و ظهور یک پیک دو شاخه در  $3175 \text{ cm}^{-1}$  و  $3342 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه آلوفاتیک است، نشان‌دهنده هیدرولیز کامل گروه محافظت‌کننده آمین است. پیک ارتعاشی مربوط به  $\text{C}=\text{N}$  (باز شیف) در ناحیه  $1606 \text{ cm}^{-1}$  و پیک ارتعاشی مربوط به C-S در  $745 \text{ cm}^{-1}$  آشکار می‌شود. در طیف فروسرخ لیگاند HL پیک‌های موجود در ناحیه  $1613 \text{ cm}^{-1}$  و  $1629 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل وجود ارتعاش‌های کششی گروه‌های عاملی متفاوت  $\text{C}=\text{N}$ ، نوار پهن با شدت ضعیف در حدود  $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیک ارتعاشی در  $752 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-S است. طیف فروسرخ کمپلکس‌های سنتز شده دارای یک یا دو نوار کششی در ناحیه  $1611-1601 \text{ cm}^{-1}$  است که به فرکانس کششی گروه‌های  $\text{C}=\text{N}$  مربوط است و جابجایی آن‌ها نسبت به لیگاند HL نشان‌دهنده کوئوردینه شدن اتم‌های نیتروژن ایمینی به فلز است. نتیجه‌های به دست آمده از طیف‌های  $^{13}\text{C}$ -NMR برای آمین تیواتری و لیگاند HL که در بخش ۳ آورده شده سنتز این دو ترکیب را تأیید می‌کنند. در طیف  $^1\text{H}$  NMR آمین تیواتری سنتز شده پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلوفاتیک به صورت سه‌تایی در  $3/10 \text{ ppm}$  و  $3/76 \text{ ppm}$  و پیک مربوط به هیدروژن‌های آمینی به صورت پهن در ناحیه  $4/7-4/2 \text{ ppm}$  هر کدام با انتگرال ۲ و پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک به صورت سه‌تایی در  $6/74 \text{ ppm}$ ،  $6/92 \text{ ppm}$ ،  $7/17 \text{ ppm}$ ،  $7/35 \text{ ppm}$  و به صورت دوتایی در  $6/77 \text{ ppm}$ ،  $7/00 \text{ ppm}$ ،  $7/23 \text{ ppm}$ ،  $7/44 \text{ ppm}$  هر کدام با انتگرال یک ظاهر شده‌اند. در این طیف پیک مربوط به هیدروژن پیوند ایمینی در  $8/36 \text{ ppm}$  با انتگرال یک مشاهده می‌شود. در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR آمین تیواتری پیک‌های ظاهر شده در  $35/70 \text{ ppm}$  و  $58/93 \text{ ppm}$  تأیید کننده دو کربن آلوفاتیک است و یازده پیک مربوط به کربن‌های آروماتیک در  $131/78 \text{ ppm}$ ،  $130/46 \text{ ppm}$ ،  $119/02 \text{ ppm}$ ،  $118/96 \text{ ppm}$ ،  $117/48 \text{ ppm}$ ،  $115/45 \text{ ppm}$ ،  $132/78 \text{ ppm}$ ،  $136/65 \text{ ppm}$ ،  $148/95 \text{ ppm}$ ،  $161/57 \text{ ppm}$  مشاهده می‌شوند. پیک مربوط به کربن ایمینی در  $166/43 \text{ ppm}$  ظاهر شده است. با توجه به همه تلاش‌های انجام شده برای خالص‌سازی لیگاند باز شیف HL، مانند عبور از ستون کروماتوگرافی و روش پلیت، لیگاند HL به دلیل

**[MnLCl]:** Yield: (80%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClMnN}_3\text{OS}$ : C, 55.95; H, 4.02; N, 9.32. Found: C, 55.12, H, 3.81, N, 9.65%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1611, 1608  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 752  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 298 ( $\log \epsilon = 3.73$ ), 358 ( $\log \epsilon = 3.59$ ).  $\Lambda_m$  (DMF)  $50.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**[CoLCl<sub>2</sub>]:** Yield: (81%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_3\text{OS}$ : C, 51.44; H, 3.70; N, 8.57. Found: C, 48.12, H, 3.72, N, 9.52%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1603  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 758  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 296 ( $\log \epsilon = 3.84$ ), 396 ( $\log \epsilon = 3.85$ ).  $\Lambda_m$  (DMF)  $29.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**[NiLCl]:** Yield: (63%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClNiN}_3\text{OS}$ : C, 54.40; H, 4.13; N, 9.06. Found: C, 55.48, H, 3.99, N, 9.24%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1601  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 752  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 267 ( $\log \epsilon = 2.42$ ), 395 ( $\log \epsilon = 2.21$ ), 590 ( $\log \epsilon = 2.63$ ), 639 ( $\log \epsilon = 2.52$ ).  $\Lambda_m$  (DMF)  $63.6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**[CuLCl]·2H<sub>2</sub>O:** Yield: (92%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClCuN}_3\text{O}_3\text{S}$ : C, 50.90; H, 4.48; N, 8.48. Found: C, 49.93, H, 3.73, N, 8.29%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1608  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 754  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 291 ( $\log \epsilon = 4.04$ ), 368 ( $\log \epsilon = 3.81$ ), 522 ( $\log \epsilon = 2.65$ );  $\Lambda_m$  (DMF)  $35.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**[CdLCl]:** Yield: (94%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CdClN}_3\text{OS}$ : C, 49.62; H, 3.57; N, 8.28. Found: C, 44.30, H, 2.80, N, 7.78%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1623, 1608  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 749  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . UV-Vis in DMF ( $\lambda$ , nm) 300 ( $\log \epsilon = 4.27$ ), 350 ( $\log \epsilon = 3.96$ );  $\Lambda_m$  (DMF)  $27.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

## نتیجه‌ها و بحث

نخست طی واکنش جانیشینی، گروه SH ۲-آمینوتیوفنول با از دست دادن پروتون جایگزین برم ترکیب ۲-N-برمواتیل فتالیمید شد. سپس در واکنش تجمعی با پیریدین-۲-کربالدهید، آمین تیواتری باز شیف محافظت شده حاصل و گروه فتالیمید با هیدرازین هیدرات جدا شده و آمین تیواتری-۲-(۲-آمینواتیل تیو)-N-(پیریدین-۲-ایل متیلن) آنیلین به دست آمد. در واکنش تجمعی این آمین با ۲-هیدروکسی بنزالدهید، لیگاند ۲-(۲-پیریدین-۲-ایل متیلن-آمین) فنیل تیو اتیل ایمینو) متیل فنول (HL) سنتز شد. کمپلکس‌های منگنز (II)، کبالت (III)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II) این لیگاند با افزودن یون‌های فلزی مربوطه به محلول اتانولی لیگاند سنتز شدند. در طیف فروسرخ ترکیب حاصل از واکنش ۲-آمینوتیوفنول و ۲-N-برمواتیل فتالیمید، پیک‌های ارتعاشی گروه  $\text{C}=\text{O}$  مربوط به فتالیمید در ناحیه‌های  $1709 \text{ cm}^{-1}$  و  $1768 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک‌های ارتعاش

دیده نمی‌شود. نوار مربوط به انتقال‌های الکترونی  $d \rightarrow d$  در طیف الکترونی کمپلکس نیکل(II) در ۵۹۰ نانومتر و ۶۳۹ نانومتر و کمپلکس مس(II) در ۵۲۲ نانومتر دیده می‌شود. در طیف الکترونی تمام کمپلکس‌ها نوار انتقال بار در ناحیه ۴۰۰-۳۵۰ نانومتر دیده می‌شود. با مقایسه نتیجه‌های آنالیز عنصری کمپلکس‌های منگنز(II)، کبالت(III)، نیکل(II)، مس(II) و کادمیوم(II) با نتیجه‌های نظری، سنتز این کمپلکس‌ها با شرایط بیان شده تأیید می‌شود. در ضمن برای سنتز کمپلکس کبالت(III) از کبالت(II) استفاده شد که در حضور هوا کبالت(II) به کبالت(III) اکسید شده و نتایج آنالیز عنصری آن را تأیید می‌کند. داده‌های هدایت مولی لیگاند و کمپلکس‌ها که در محلول DMF (۰/۰۰۱ مولار) اندازه گیری شده، در محدوده  $63/6 - 27/3 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \Omega$  است. این مقدارهای هدایت مولی در محدوده محلول‌های غیر الکترولیت است و خنثی بودن لیگاند و کمپلکس‌ها را در محلول نشان می‌دهد [۳۱].

### نتیجه‌گیری

در این کار، نخست آمین تیواتری نامتقارن و سپس لیگاند تازه پنج دندانه نامتقارن باز شیف (HL) با دهنده‌های N3OS طراحی و سنتز شد و به وسیله روش‌های طیف سنجی مناسب مورد شناسایی قرار گرفت. کمپلکس‌های منگنز(II)، کبالت(III)، نیکل(II)، مس(II) و کادمیوم(II) از این لیگاند سنتز و شناسایی شدند. اگرچه ساختار آن‌ها را با این شرایط نمی‌توان مشخص کرد ولی با توجه به شاهدهای طیفی ساختار هشت وجهی و یا چهارگوش برای آن‌ها پیشنهاد می‌شود.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یزد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

ناپایدار بودن پیوندهای ایمینی طیف  $^1\text{H NMR}$  خالصی نداد و پیک‌های ماده‌های به دست آمده از شکست پیوندهای ایمینی در این طیف به‌طور ضعیف دیده می‌شود. در طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند HL پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک به صورت سه‌تایی در  $3/12 \text{ ppm}$  و  $3/76 \text{ ppm}$  هر کدام با انتگرال ۲ ظاهر شده‌اند. به دلیل نامتقارن بودن لیگاند HL پیک‌های مربوط به هیدروژن پیوندهای ایمینی هر کدام به‌طور مجزا در  $8/36 \text{ ppm}$  و  $8/75 \text{ ppm}$  با انتگرال یک ظاهر شده و پیک مربوط به پیوند O-H در  $11/43 \text{ ppm}$  با انتگرال تقریبی یک دیده می‌شود. پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک به صورت دوتایی و سه‌تایی در  $6/70 - 7/48 \text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. در این طیف مشاهده پیک‌های مربوط به پیوند O-H و پیوند ایمینی دوم و ندیدن پیک مربوط به هیدروژن‌های آمینی آمین تیواتری دلیل بر انجام تجمع باز شیف و سنتز لیگاند HL است. در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند HL پیک‌های ظاهر شده در  $38/00 \text{ ppm}$  و  $45/13 \text{ ppm}$  تأیید کننده دو کربن آلیفاتیک است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک و ایمینی در ناحیه  $117/47 - 165/14 \text{ ppm}$  دیده می‌شوند.

طیف الکترونی لیگاند HL و کلیه کمپلکس‌های سنتز شده در حلال DMF گرفته شده است. در طیف الکترونی لیگاند HL دو نوار جذبی در ناحیه ۳۰۹ نانومتر و ۳۸۶ نانومتر دیده می‌شود. نوار جذبی ۳۰۹ نانومتر مربوط به انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه‌های C=N و حلقه‌های بنزنی و پیریدینی و نوار جذبی ۳۸۶ نانومتر مربوط به انتقال‌های الکترون‌های غیر پیوندی به اوربیتال‌های مولکولی  $\pi^*$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) است. با تشکیل کمپلکس‌های مربوط به این لیگاند و کوئوردینه شدن بعضی از الکترون‌های غیر پیوندی آن به فلز مرکزی، در این کمپلکس‌ها نوارهای  $n \rightarrow \pi^*$  حذف و یا جابه‌جا می‌شوند. در طیف‌های الکترونی کمپلکس منگنز(II) به دلیل آرایش  $d^5$  پراسپین، کمپلکس کبالت(III) بدلیل آرایش  $d^6$  کم‌اسپین و کمپلکس کادمیوم(II) که دارای آرایش  $d^{10}$  است، انتقال‌های الکترونی  $d \rightarrow d$  از نظر اسپین غیر مجاز و در این کمپلکس‌ها نیز

### مراجع

- [1] Reger T. S., Janda K. D., Polymer-Supported (Salen)Mn Catalysts for Asymmetric Epoxidation: A Comparison between Soluble and Insoluble Matrices, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(29): 6929-6934 (2000).

- [2] Nakajima K., Ando Y., Mano H., Kojima M., [Photosubstitution Reactivity, Crystal Structures, and Electrochemistry of Ruthenium \(II\)\(III\) Complexes Containing Tetradentate \( \$O\_2N\_2\$ ,  \$S\_2N\_2\$ , and  \$P\_2N\_2\$ \) Schiff Base Ligands](#), *Inorg. Chim. Acta* **274**(2): 184-191 (1998).
- [3] Brewer G., Kamaras P., May L., Prytkov S., Rapt M., [Synthesis and Structural Characterization of Metal Complexes of an Unsymmetric  \$N\_3O\$  Tetradentate Schiff Base Ligand](#), *Inorg. Chim. Acta* **279**(1): 111-115 (1998).
- [4] Yam V. W., Lo K. K., [Luminescent Polynuclear d10 Metal Complexes](#), *Chem. Soc. Rev.* **28**: 323-334 (1999).
- [5] McMillin D. R., McNett K. M., [Photoprocesses of Copper Complexes that Bind to DNA](#), *Chem. Rev.* **98**(3): 1201-1220 (1998).
- [6] Akbar Ali M., Mirza A. H., Ting W. Y., Haniti M., Hamid S. A., Bernhardt P. V., Butcher R. J., [Mixed-Ligand Nickel\(II\) and Copper\(II\) Complexes of Tridentate ONS and NNS Ligands Derived From S-Alkyldithiocarbazates with the Saccharinate Ion as a Co-Ligand](#), *Polyhedron* **48**(1): 167-173 (2012).
- [7] Manikandan R., Viswnathamurthi P., [Coordination Behavior of Ligand Based on NNS and NNO Donors with Ruthenium\(III\) Complexes and Their Catalytic and DNA Interaction Studies](#), *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **97**: 864-870 (2012).
- [8] Shafaatian B., Soleymanpour A., Oskouei N. K., Notash B., Rezvani S. A., [Synthesis, Crystal Structure, Fluorescence and Electrochemical Studies of a New Tridentate Schiff Base Ligand and its Nickel\(II\) and Palladium\(II\) Complexes](#), *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **128**: 363-369 (2014).
- [9] Hosseini-Monfared H., Kheirabadi S., Asghari-Lalami N., Mayer P., [Dioxo- and Oxovanadium\(V\) Complexes of Biomimetic Hydrazone ONO and NNS Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Reactivity](#), *Polyhedron* **30**(8): 1375-1384 (2011).
- [10] Chang S., Karambelkar V. V., Sommer R. D., Rheingold A. L., Goldberg D. P., [New Monomeric Cobalt\(II\) and Zinc\(II\) Complexes of a Mixed N,S\(alkylthiolate\) Ligand: Model Complexes of \(His\)\(His\)\(Cys\) Metalloprotein Active Sites](#), *Inorg. Chem.* **41**(2): 239-248 (2002).
- [11] Karahan A., Karabulut S., Dal H., Kurtaran R., Leszczynski J., [Experimental and Theoretical Investigation of a Novel Mononuclear Copper\(II\) Azido Compound with Tridentate \(NNO\) Schiff Base](#), *J. Mol. Struct.* **1093**: 1-7 (2015).
- [12] Singh R., Banerjee A., Rajak K. K., [Iron\(III\) Complexes Using NNS Reduced Schiff Bases and NNOS Coordinating Tetradentate Ligands: Synthesis, Structure and Catecholase Activity](#), *Inorg. Chim. Acta* **363**(12): 3131-3138(2010).
- [13] Jana S., Jana M. S., Biswas S., Sinha C., Mondal T. K., [Synthesis, Electronic Structure and Catalytic Activity of Ruthenium-Iodo-Carbonyl Complexes with Thioether Containing NNS Donor Ligand](#), *J. Mol. Struct.* **1065-1066**: 52-60 (2014).

- [14] Kim S., Ginsbach J. W., Billah A. I., Siegler M. A., Moore C. D., Solomon E. I., Karlin K. D., [Tuning of the Copper–Thioether Bond in Tetradentate  \$N\_3S\_{\text{\(thioether\)}}\$  Ligands; O–O Bond Reductive Cleavage via a  \$\[Cu^{II}\_2\(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo}\)\]^{2+}/\[Cu^{III}\_2\(\mu\text{-}oxo\)\_2\]^{2+}\$  Equilibrium](#), *J. Am. Chem. Soc.* **136**(22): 8063-8071 (2014).
- [15] Kalita M., Bhattacharjee T., Gogoi P., Barman P., Kalita R. D., [Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Bioactivities of a New Potential Tridentate \(ONS\) Schiff Base Ligand N-\[2-\(Benzylthio\) Phenyl\] Salicylaldehyde and its Ni\(II\), Cu\(II\) and Co\(II\) Complexes](#), *Polyhedron* **60**: 47-53 (2013).
- [۱۶] یگانه فعال، علی؛ موجدیان، مریم؛ کلهر، مهدی؛ عطاران، عبدالمحمد؛ تبارکی، رضا؛ تهیه مشتق تازه‌ای از بازشیف تیوفن تتراهیدروبنزو و کاربرد آن در اندازه‌گیری فلوتئورید در خمیردندان به عنوان یک حسگر تازه فلورسانی فلوتئورید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۵: ۶۵ تا ۷۵ (۱۳۹۵).
- [17] Brand U., Burth R., Vahrenkamp H., [Design of Trigonal-Bipyramidal  \$ZnN\_3S\_2\$  Complexes](#), *Inorg. Chem.* **35**(4): 1083-1086 (1996).
- [18] Zhang Z., Martell A. E., Motekaitis R. J., Fu L., [Synthesis of Pentadentate Mixed NS Dithiolate Chelating Ligands Derived from Heterocycles and 2-Mercaptoethylamines](#), *Tetrahedron Lett.* **40**(25): 4615-4618 (1999).
- [19] Chandra S., Gupta K., [Chromium\(III\), Manganese\(II\), Iron\(III\), Cobalt\(II\), Nickel\(II\) and Copper\(II\) Complexes with a Pentadentate, 15-Membered New Macrocyclic Ligand](#), *Trans. Met. Chem.* **27**(2): 196-199 (2002).
- [20] Ganjali M. R., Pourjavid M. R., Rezapour M., Haghgoo S., [Novel Samarium\(III\) Selective Membrane Sensor Based on Glipizid](#), *Sens. Actuators B: Chemical* **89**(1-2): 21-26 (2003).
- [21] Ganjali M. R., Rahimi M., Maddah B., Moghimi A., Borhani S., [An Eu\(III\) Sensor Based on N,N-Diethyl-N-\(4-hydroxy-6-methylpyridin-2-yl\)guanidine](#), *Anal. Sci.*, **20**(10): 1427-1431 (2004).
- [22] Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M., Ganjali M. R., [Lanthanum\(III\) PVC Membrane Electrodes Based on 1,3,5-Trithiacyclohexane](#), *Anal. Chem.* **74**(21): 5538-5543 (2002).
- [23] Taki M., Hattori H., Osako T., Nagatomo S., Shiro M., Kitagawa T., Itoh S., [Model Complexes of the Active Site of Galactose Oxidase. Effects of the Metal Ion Binding Sites](#), *Inorg. Chim. Acta* **357**(11): 3369-3381 (2004).
- [24] Neuba A., Rohrmüller M., Holscher R., Schmidt W. G., Henkel G., [A Panel of Peralkylated Sulfur–Guanidine Type Bases: Novel Pro-Ligands for Use in Biomimetic Coordination Chemistry](#), *Inorg. Chim. Acta* **430**: 225-238(2015).
- [25] Dehghani-Firouzabadi A.A., Motevaseliyan F., [Synthesis and Characterization of Four New Unsymmetrical Potentially Pentadentate Schiff Base Ligands and Related Zn\(II\) and Cd\(II\) Complexes](#), *Eur. J. Chem.* **5**(4): 635-638 (2014).

- [26] Dehghani-Firouzabadi A.A., Kargar H., Eslaminejad S., Notash B., [Synthesis and Characterization of a Thioether Schiff Base Ligand and its Metal Complexes and Crystal Structure Determination of the Nickel\(II\) Complex](#), *J. Coord.Chem.* **68**(24): 4345-4354 (2015).
- [27] Dehghani-Firouzabadi A. A., Sobhani M., Notash B., [Synthesis and Characterization of Metal Complexes with NOS Unsymmetrical Tridentate Schiff Base Ligand. X-Ray Crystal Structures Determination of Nickel\(II\) and Copper\(II\) Complexes](#), *Polyhedron* **119**: 49-54 (2016).
- [28] Kuan W., Ghang H., Horng Y., [Mononuclear Zinc\(II\) and Mercury\(II\) Complexes of Schiff Bases Derived from Pyrrolealdehyde and Cysteamine Containing Intramolecular NH...S Hydrogen Bonds](#), *J. Organomet. Chem.* **694**(13): 2085-2091 (2009).
- [29] Khandara A. A., Cardin C., Hosseini-Yazdi S. A., McGrady J., Abedi M., Zarei S. A., Gan Y., [Nickel\(II\) and Copper\(II\) Complexes of Schiff Base Ligands Containing N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> and N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Donors with Pyrrole Terminal Binding Groups: Synthesis, Characterization, X-Ray Structures, DFT and Electrochemical Studies](#), *Inorg. Chim. Acta* **363**(14): 4080-4087 (2010).
- [30] Dehghani-Firouzabadi A. A., Firouzmandi S., [Synthesis and Characterization of a New Unsymmetrical Potentially Pentadentate Schiff Base Ligand and Related Complexes with Manganese\(II\), Nickel\(II\), Copper\(II\), Zinc\(II\) and Cadmium\(II\)](#), *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**(5): 768-774 (2017).
- [31] Geary W.J., [The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds](#), *Coord. Chem. Rev.* **7**(1): 81-122 (1971).