

## تهیه و شناسایی لیگاندهای آلکیل دی تیو کربامات و کمپلکس های $Ni^{2+}$ آن ها

نرجس علی صوفی، حسن منصوری ترشیزی\*، خاطره عبدی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

**چکیده:** مجموعه ای هفت تایی از ترکیب های مونو آلکیل دی تیو کربامات با فرمول  $R-NHCSSNa$  ( $R =$  متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و نونیل) از واکنش بین آمین های مربوطه،  $CS_2$  و  $NaOH$  با نسبت مولی ۱:۱:۱ در مخلوط آب-استن یا استن در دمای صفر درجه سلسیوس تهیه شدند. این ترکیب ها به کمک روش های طیف سنجی  $FT-IR$ ،  $H NMR$ ،  $UV-Vis$  و روش های غیر طیف سنجی آنالیز عنصری، هدایت مولی و نقطه تجزیه شناسایی شدند. از واکنش هر یک از این ترکیب ها با  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  به نسبت مولی ۱:۲ در محیط آبی، هفت کمپلکس دی تیو کربامات تهیه شد. این کمپلکس ها نیز توسط روش های طیف سنجی و روش های غیر طیف سنجی یاد شده شناسایی شدند. از نتیجه این مطالعه ها می توان پیشنه داد که هر یک از آلکیل های دی تیو کربامات به عنوان لیگاند عمل کرده و به صورت دودندانه از طریق اتم های گوگرد به یون  $Ni^{2+}$  کوئوردینه شده و ساختار هندسی اطراف یون نیکل مربعی است.

**واژه های کلیدی:** مونو آلکیل دی تیو کربامات ها، کمپلکس های نیکل (II)، کمپلکس های مربع مسطح، روش های طیف سنجی

**Keywords:** Monoalkyldithiocarbamates, Ni(II) complexes, Square planar complexes, Spectroscopic methods

### مقدمه

مشتق های شیمیایی گروه دی تیو کربامات ( $-NHCSS^-$ ) می باشد. این گروه یا با گروه  $-SH$  موجود در ساختار آنزیم ها و کو آنزیم های سلول ها برهم کنش کرده و طی برقراری پیوند کووالانس سولفیدریل، فعالیت کاتالیستی آن ها را متوقف و یا به طور مستقیم به یون های فلزی موجود در ساختار آنزیم ها کوئوردینه شده و آنزیم را مهار می نماید [۳-۵]. تعداد زیادی از کمپلکس های فلزهای واسطه با لیگاندهای دی تیو کربامات آروماتیک و خطی گزارش شده است. این ترکیب ها سهم بزرگی در دفع آفات کشاورزی و ضد عفونی صنعتی دارند [۶،۷]. در این زمینه کمپلکس هایی از دی تیو کربامات ها با فلزهای واسطه  $Ni$ ،  $Zn$ ،  $Fe$ ،  $Mn$  و ... به عنوان آفت کش گزارش شده اند [۸،۹]. برخی از آن ها به دلیل فعالیت زیستی چشمگیری، در پزشکی کاربرد داشته و به عنوان دارو در درمان بیماری ها به ویژه تومورها نقش گسترده ای دارند [۶].

از مهم ترین ضد عفونی کننده ها و گندزدهای شیمیایی که به مقدار زیادی به ویژه در کشاورزی استفاده می شود، مشتق های فلزهای سنگین با ترکیب های گوگردار می باشد [۱]. از جمله آن ها می توان قارچ کش ها را نام برد. در سال ۱۹۴۷ میلادی اولین دی تیو کربامات به عنوان قارچ کش معرفی شد [۱]. دی تیو کربامیک اسید به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شود ولی دی تیو کربامات های جانشین شده را می توان از واکنش کربن دی سولفید در محلول های قلیایی با آمین های آروماتیک و یا آمین های آلیفاتیک جانشین شده نوع اول یا دوم به دست آورد. فرمول کلی این واکنشگرها به صورت  $R-NHCSS^-$  است که در آن  $R$  نماینده بنیان های آلی آریل یا آلکیل می باشد [۲]. آلکیل دی تیو کربامات ها به طور گسترده ای در جلوگیری از رشد قارچ ها روی فراورده های کشاورزی، سبزی ها و میوه ها استفاده شده اند. فعالیت زیستی این ترکیب ها به دلیل

\* عهده دار مکاتب

+E-mail: hmtorshizi@hamoon.ucb.ac.ir

کمپلکس‌ها به صورت قرص KBr و در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  توسط دستگاه شیمادزو<sup>۳</sup> مدل ۴۶۰ ثبت شد. تجزیه عنصری ترکیب‌ها (کربن، هیدروژن و نیتروژن) در آزمایشگاه پژوهشگاه نفت در تهران انجام شد. طیف‌های <sup>1</sup>H-NMR توسط دستگاه FT-NMR ۵۰۰ یا ۲۵۰ MHz، مدل Bruker AC-۸۰ موجود در دانشگاه امام حسین (ع) تهران در حلال DMSO-d<sub>6</sub> و استاندارد درونی TMS<sup>۴</sup> ثبت شدند. طیف‌های جذب الکترونی با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل ۷۸۵۰ Jasco ثبت شدند. هدایت الکتریکی مولی کمپلکس‌ها توسط دستگاه هدایت‌سنج WTW F200 در محیط آبی با استفاده از آب دوبار تقطیر انجام شد. نقطه تجزیه کمپلکس‌ها و لیگاندها توسط دستگاه الکتروترمال شماره ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شد.

### روش تهیه لیگاندهای دی‌تیوکربامات

روش تهیه لیگاندهای دی‌تیوکربامات در مراجع گوناگون آمده است [۱۱،۱۲]. ولی در این پژوهش از روش تهیه تازه‌ای استفاده شد. برای تهیه لیگاندهای دودندانه محلول آبی سدیم هیدروکسید و هر کدام از آمین‌های یادشده در حضور کربن دی‌سولفید با نسبت مولی ۱:۱۰:۱ با یک‌دیگر وارد واکنش شدند. به علت فرار بودن CS<sub>2</sub> و گرمازا بودن، هر یک از واکنش‌ها به مدت ۲ ساعت در حمام آب یخ و سپس با توجه به نوع آمین به کار رفته، بین ۱/۵ تا ۲۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد (هر چه طول زنجیر هیدروکربن آمین بلندتر باشد زمان هم‌زدن بیش‌تری لازم است). به‌طور کلی رنگ کرم متمایل به زرد نشانه پایان واکنش می‌باشد. پس از پایان واکنش، حلال موجود در محیط با دمای ۴۰ درجه سلسیوس در خلا تبخیر و خشک شد. پودر به‌دست‌آمده در ۴۰ mL استن سوسپانسیون و سپس صاف شد. رسوب به‌دست آمده در کم‌ترین مقدار متانول حل، صاف و سپس به محلول زیر صافی دی‌کلرومتان افزوده شد تا دوباره رسوب دهد. این رسوب‌ها به کمک بوخنر و تحت خلا صاف و برای خشک شدن درون دسیکاتور در خلا قرار داده شد. لیگاندهای خطی بلندتر (با تعداد کربن ۴ به بالا) شامل هگزیل، اکتیل، و نونیل آمین با کمی تغییر در روش بالا سنتز شدند. در این روش پودر به‌دست‌آمده از مرحله سوسپانسیون در استن، صاف شد و به مادر آب درحالی که به‌شدت هم‌زده می‌شد ۱۵ میلی‌لیتر اتر نفت افزوده شد. رسوب‌های دلمه ماند سفید که شاید پلیمرند تشکیل، صاف و دور ریخته شد. به محلول زیر صافی که به‌شدت هم می‌خورد، ۱۰۰ میلی‌لیتر اتر نفت به‌آهستگی افزوده و به مدت ده دقیقه هم زده شد. سپس درب ظرف بسته شد و به مدت ۲۴ ساعت

در ادامه مطالعه ترکیب‌های دی‌تیوکربامات، در این پروژه، یک مجموعه هفت‌تایی از نمک سدیم لیگاندهای کی‌لیت‌ساز دو دندانه شامل متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و نونیل دی‌تیوکربامات و کمپلکس‌های آن‌ها با یون Ni<sup>2+</sup> سنتز شدند. در طراحی نمک سدیم آلکیل دی‌تیوکربامات‌ها، نه تنها طول زنجیر گروه آلکیل دی‌تیوکربامات متغیر انتخاب شده است بلکه تعداد کربن‌ها زوج و فرد می‌باشند. نکته دارای اهمیت در مورد این هفت ترکیب، محلول بودن آن‌ها در آب است. از ترکیب نسبت‌های مولی ۱:۲ از هر یک از نمک‌های آلکیل دی‌تیوکربامات با یون نیکل (II)، تعداد هفت کمپلکس نیز تهیه شد. این کمپلکس‌ها به‌گونه‌ای طراحی شدند که هریک از آن‌ها متقارن، بدون بار الکتریکی، چیدمان اتم‌های دهنده گوگرد در اطراف یون نیکل مسطح مربع و کمپلکس‌ها شاید محلول در چربی‌اند (جدول ۱ را ببینید). چنین ساختارهایی از اهمیت ویژه برخوردارند. زیرا نمک سدیم آلکیل‌های دی‌تیوکربامات به علت محلول بودن در آب می‌توانند از بخش‌های آب‌دوست غشای باکتری یا قارچ و کمپلکس‌های محلول در چربی از بخش‌های آب‌گریز غشا عبور و در نتیجه باعث افزایش غلظت این ترکیب‌ها در میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. روشن است که افزایش غلظت منجر به تسریع واکنش آن‌ها با درشت مولکول‌های حیاتی (پروتئین‌ها، آنزیم‌ها، DNA، RNA و ...) شده و متابولیسم میکروب را مختل می‌کند. نکته دارای اهمیت دیگر این که حضور یون نیکل در ساختار کمپلکس‌ها می‌تواند همچون آنزیم‌های دارای عناصر فلزی باعث کاتالیز کردن واکنش‌های ناخواسته در درون میکروب شود [۱۰]. با این تفاوت که در آنزیم‌ها به‌طور عموم یون فلزی در لفاف پروتئین محفوظ بوده و نیز انتخابی عمل می‌کند درحالی که کمپلکس‌های بالا، لفاف پروتئین نداشته و در نتیجه کمپلکس برهنه قادر است دیوانه‌وار به درشت مولکول‌های حیاتی داخل میکروب حمله و یا در مرحله‌های گوناگون متابولیسم واکنش‌های ناخواسته‌ای را کاتالیز کرده و زندگی میکروارگانیسم را تحت‌الشعاع قرار دهد.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده برای سنتز و خالص‌سازی لیگاندهای دی‌تیوکربامات و کمپلکس‌های نیکل آن‌ها عبارتند از: حلال‌های استن، دی‌کلرومتان، متانول و اتر نفت، واکنشگرهای متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و نونیل آمین، CS<sub>2</sub>، NaOH و نیکل (II) نیترات شش‌آبه. کلیه آن‌ها از شرکت مرک<sup>۲</sup> آلمان خریداری شدند. طیف فرسرخ لیگاندها و

(۱) Liposoluble

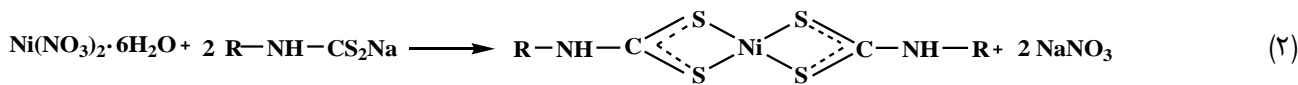
(۳) Shimadzu

(۲) Merck

(۴) Tetramethylsilane



R = متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و نونیل



R = متیل، اتیل، پروپیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و نونیل

$$\lambda(\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{(\text{هدایت آب مقطر} - \text{هدایت کمپلکس}) \times \text{ثابت سل} \times 0.01}{\text{غلظت کمپلکس}} \quad (3)$$

و  $Zn^{2+}$  کوئوردینه شده و تشکیل کمپلکس دهند [۱۵-۱۶]. در این کار پژوهشی، هفت کمپلکس بدون بار و پایدار از این لیگاندها با یون نیکل (II)، به دست آمد. در این فرایند آلکیل دی تیوکربامات‌ها را لیگاند و فرآورده واکنش آن‌ها با یون فلز را کمپلکس می‌نامند. شایان توجه است که هم لیگاندها و هم کمپلکس‌ها دارای کاربردهای کشاورزی و صنعتی می‌باشند. در این مقاله، فقط فضای لازم جهت سنتز و شناسایی این چهارده ترکیب را یافتیم و مطالعات کاربردی آن‌ها را به جای دیگری موکول می‌کنیم. در این کار، تهیه لیگاندهای دی تیوکربامات با واکنش آمین‌های آلیفاتیک خطی با کربن دی سولفید در حضور یک باز قوی همچون NaOH صورت گرفت. این واکنش‌ها در محیط مائی انجام شدند که راندمان آن‌ها در جدول ۲ جمع آوری شده است. آنالیز عنصری این لیگاندها نیز انجام شد و نتیجه آن که در جدول ۲ نشان داده شده است با ساختارهای پیشنهادی (جدول ۱) مطابقت دارد. شناسایی این لیگاندها به کمک طیف سنجی FT-IR، UV-Vis و  $^1H$  NMR انجام پذیرفت که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. در تهیه کمپلکس‌ها، مواد اولیه شامل لیگاندهای دی تیوکربامات و  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  بودند. با افزودن محلول مائی نمک سدیم هر یک از لیگاندها به محلول مائی نیکل نیترات شش آبه با نسبت استوکیومتری ۱:۲، بی‌درنگ کمپلکس‌های بدون بار رسوب می‌کردند. خالص‌سازی کمپلکس‌ها با شستن هر یک از آن‌ها با مقدار زیادی آب دوبار تقطیر سرد و استن که کلیه مواد اولیه در این دو محلولند، انجام شد. شناسایی ابتدایی هر یک از کمپلکس‌ها با آنالیز عنصری و هدایت‌سنجی و سپس روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis و  $^1H$  NMR انجام شد. نتیجه‌های آنالیز عنصری که با ساختار پیشنهادی کمپلکس‌ها (جدول ۱) مطابقت دارد، در جدول ۲ گردآوری شده است. همچنین هدایت مولی کلیه کمپلکس‌ها در حلال متانول اندازه‌گیری شد. با جایگزینی این مقادیر در معادله (۳) هدایت مولی (λ) آن‌ها محاسبه شد [۱۷]. مقادیر به دست آمده در جدول ۲ جمع آوری شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هدایت مولی این کمپلکس‌ها خیلی کمتر از هدایت مولی الکترولیت‌های ۱:۱ ( $\text{cm}^2/(\text{ohm} \cdot \text{mol})$ ) (۱۳۱-۱۱۸) می‌باشد که نشان دهنده بی‌بار بودن کمپلکس‌ها است [۱۸].

در یخچال با دمای ۴ درجه سلسیوس قرار داده شد. رسوب به دست آمده که همان فرآورده است به صورت بلورهای پولکی شکل و سفیدرنگ تشکیل شد که در اثر نفت سوسپانسیون و صاف شد. راندمان سنتز این لیگاندها بین ۴۰ تا ۷۱ درصد به دست آمد. یافته‌های نقطه تجزیه و آنالیز عنصری این لیگاندها در جدول ۲ گردآوری شده است. معادله کلی واکنش به صورت معادله (۱) است.

### روش تهیه کمپلکس‌های دی تیوکربامات با یون نیکل (II)

همه کمپلکس‌ها به روش همانند با کمپلکس‌های گزارش شده [۱۳، ۱۴] تهیه شدند. این ترکیب‌ها از واکنش بین محلول آبی هر کدام از لیگاندها و محلول مائی نیکل (II) نیترات شش آبه با نسبت مولی ۱:۲ از لیگاند به فلز تهیه شد. به این صورت که ۴ میلی‌مول از هر یک از لیگاندها در آب دوبار تقطیر حل و به ۰/۵۸ گرم (۲ میلی‌مول) از نیکل (II) نیترات شش آبه که در آب دوبار تقطیر حل شده بود، به آرامی افزوده شد. رسوب یشمی رنگی به سرعت تشکیل شد که کمپلکس موردنظر می‌باشد. مخلوط واکنش به مدت ۲ تا ۳ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد تا واکنش کامل شود. رسوب به دست آمده پس از صاف شدن و شستشو با آب و استن در دمای ۴۰-۳۵ درجه سلسیوس خشک شد. راندمان سنتز این کمپلکس‌ها بین ۵۱ تا ۸۹ درصد به دست آمد. یافته‌های راندمان سنتز، نقطه تجزیه، هدایت مولی و آنالیز عنصری این کمپلکس‌ها در جدول ۲ گردآوری شده است. معادله کلی واکنش‌ها به صورت معادله (۲) است.

### نتیجه‌ها و بحث

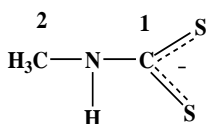
با توجه به ویژگی‌های بسیار و جالب ترکیبات دی تیوکربامات و کاربرد آن‌ها در کشاورزی و صنایع، نخست بر آن شدیم یک سری هفت‌تایی نمک سدیم آلکیل دی تیوکربامات به فرمول کلی  $R-NH-CSSNa$  که در آن‌ها گروه R هیدروکربن‌های خطی با طول زنجیر یک تا نه کربن می‌باشند، تهیه کنیم. این ترکیب‌ها قادرند از طریق اتم‌های گوگرد موجود در ساختارشان به صورت دودندانه به عناصر واسطه به ویژه  $Ni^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$

جدول ۱- ساختار پیشنهادی نمک سدیم لیگاندهای دی تیوکربامات (I-VII) و کمپلکس‌های نیکل (II) مربوط به هر یک از این لیگاندها (VIII-XIV). انواع گوناگون پروتون‌ها در هر ترکیب با حرف‌های a, b, c, d, e مشخص شده‌اند. این نشانه‌ها برای ارتباط انواع پروتون‌ها با سیگنال‌ها در طیف  $^1\text{H NMR}$  هر ترکیب می‌باشند.

ساختار	نام ترکیب
	methylthiocarbamate sodium salt (Me-dtcNa) (I)
	ethylthiocarbamate sodium salt (Et-dtcNa) (II)
	n-propylthiocarbamate sodium salt (n-Pro-dtcNa) (III)
	n-butylthiocarbamate sodium salt (n-Bu-dtcNa) (IV)
	n-hexylthiocarbamate sodium salt (n-Hex-dtcNa) (V)
	n-octylthiocarbamate sodium salt (n-Oct-dtcNa) (VI)
	n-nonylthiocarbamate sodium salt (n-Non-dtcNa) (VII)
	bis(methylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(Me-dtc)2] (VIII)
	bis(ethylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(Et-dtc)2] (IX)
	bis(n-propylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(n-Pro-dtc)2] (X)
	bis(n-butylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(n-Bu-dtc)2] (XI)
	bis(n-hexylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(n-Hex-dtc)2] (XII)
	bis(n-octylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(n-Oct-dtc)2] (XIII)
	bis(n-nonylthiocarbamate)nickel(II) [Ni(n-Non-dtc)2] (XIV)

جدول ۲- یافته‌های مربوط به نقطه تجزیه، آنالیز عنصری، هدایت مولی و راندمان ترکیب‌های مورد مطالعه

لیگاند کمپلکس	نقطه تجزیه (°C)	تجزیه عنصری تئوری (تجربی)			حلالیت در آب (g/mL)	هدایت مولی ( $cm^2 \cdot ohm^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	راندمان %
		H%	C%	N%			
Me-dtcNa [Ni(Me-dtc) <sub>2</sub> ]	۹۰	(۳/۱۲) ۳/۱۰	(۱۸/۶۲) ۱۸/۶۰	(۱۰/۸۳) ۱۰/۸۵	۰/۴۱۴	-	۶۰
	۱۹۰-۱۹۲	(۲/۹۹) ۲/۹۶	(۱۷/۷۴) ۱۷/۷۷	(۱۰/۳۹) ۱۰/۳۷	۰/۰۲۱	۸	۸۹
Et-dtcNa [Ni(Et-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۰۵	(۴/۱۹) ۴/۲۰	(۲۵/۱۶) ۲۵/۱۷	(۹/۷۵) ۹/۷۹	۰/۳۹۴	-	۴۵
	۱۶۶-۱۶۸	(۴/۰۳) ۴/۰۲	(۳۴/۱۳) ۳۴/۱۶	(۹/۴۱) ۹/۳۹	۰/۰۱۹	۱۰	۶۶
n-Pro-dtcNa [Ni(n-Pro-dtc) <sub>2</sub> ]	۸۹	(۵/۱۲) ۵/۰۹	(۳۰/۵۳) ۳۰/۵۷	(۸/۹۲) ۸/۹۱	۰/۳۱۵	-	۴۲
	۱۵۰-۱۵۲	(۴/۸۷) ۴/۹۰	(۲۹/۴۰) ۲۹/۴۴	(۸/۵۵) ۸/۵۸	۰/۰۱۳	۸	۶۴
n-Bu-dtcNa [Ni(n-Bu-dtc) <sub>2</sub> ]	۹۸	(۵/۸۸) ۵/۹۰	(۳۵/۰۳) ۳۵/۰۸	(۸/۱۴) ۸/۱۸	۰/۲۶۳	-	۵۱
	۱۵۲-۱۵۴	(۵/۶۱) ۵/۶۴	(۳۳/۸۵) ۳۳/۸۹	(۷/۹۳) ۷/۹۰	۰/۰۱۰	۹	۵۶
n-Hex-dtcNa [Ni(n-Hex-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۷۰	(۷/۰۶) ۷/۰۳	(۴۲/۲۷) ۴۲/۲۱	(۷/۰۱) ۷/۰۳	۰/۱۶۴	-	۷۱
	۱۰۸-۱۱۰	(۶/۷۸) ۶/۸۲	(۴۰/۹۶) ۴۰/۹۷	(۶/۸۶) ۶/۸۲	۰/۰۰۶	۱۵	۵۹
n-Oct-dtcNa [Ni(n-Oct-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۲۰	(۷/۸۸) ۷/۹۲	(۵۲/۸۵) ۵۲/۸۶	(۶/۱۴) ۶/۱۶	۰/۱۲۰	-	۶۲
	۱۱۶-۱۱۸	(۷/۷۱) ۷/۷۲	(۴۶/۳۷) ۴۶/۳۵	(۶/۰۶) ۶/۰۱	۰/۰۰۳	۱۱	۴۱
n-Non-dtcNa [Ni(n-Non-dtc) <sub>2</sub> ]	۸۹	(۸/۲۸) ۸/۳۰	(۴۹/۷۵) ۴۹/۷۹	(۵/۸۳) ۵/۸۱	۰/۰۸۱	-	۴۴
	۱۱۰-۱۱۲	(۸/۰۴) ۸/۰۱	(۴۸/۶۱) ۴۸/۵۸	(۵/۶۴) ۵/۶۷	۰/۰۰۱	۱۳	۶۰



شکل ۱- نمایش پیوندها در گروه‌های عاملی لیگاند متیل دی تیوکربامات به عنوان یک نمونه از لیگاندهای سنتز شده.

هدایت مولی بسیار پایین کمپلکس‌ها، ما را بر آن داشت تا انحلال پذیری آن‌ها را در آب مقطر برحسب اندازه‌گیری کنیم. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۲ گردآوری شده‌اند. دلیل کم‌محلول بودن کمپلکس‌ها: الف) خنثی بودن آن‌ها و ب) وجود زنجیره‌های هیدروکربنی در ساختار هر یک از کمپلکس‌ها می‌باشد. نکته شایان توجه این است که مطابق یافته‌های جدول ۲، با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی (ساختارها را در جدول ۱ ببینید)، حلالیت کمپلکس‌ها در آب کاهش می‌یابد. زیرا زنجیره‌های هیدروکربنی آب‌گریزند. افزوده می‌شود که ترکیب‌های از این دسته، نه تنها در حلال‌های آلی محلول بوده، بلکه به‌دلیل آب‌گریز بودن، عبور آن‌ها از بخش آب‌گریز غشای سلول‌ها (فسفولپیدی) امکان‌پذیر است.

شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌ها به کمک روش‌های طیف‌سنجی در این قسمت شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌ها به کمک روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis،  $^1H$  NMR و غیرطیف‌سنجی تجزیه عنصری (CHN)، هدایت‌سنجی و نقطه تجزیه به تفصیل ارایه می‌شوند.

**طیف‌های فروسرخ (FT-IR)**

طیف‌های فروسرخ لیگاندها و کمپلکس‌های مربوط به هر لیگاند در محیط KBr ثبت شدند. کلیه طیف‌ها در پیوست نشان داده شده‌اند. فرکانس کششی گروه‌های شاخص در ترکیب‌های دی تیوکربامات که در منابع بر روی آن‌ها تمرکز شده است [۱۴، ۱۶]، عبارتند از  $\nu(C=S)_s$

هدایت مولی بسیار پایین کمپلکس‌ها، ما را بر آن داشت تا انحلال پذیری آن‌ها را در آب مقطر برحسب اندازه‌گیری کنیم. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۲ گردآوری شده‌اند. دلیل کم‌محلول بودن کمپلکس‌ها: الف) خنثی بودن آن‌ها و ب) وجود زنجیره‌های هیدروکربنی در ساختار هر یک از کمپلکس‌ها می‌باشد. نکته شایان توجه این است که مطابق یافته‌های جدول ۲، با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی (ساختارها را در جدول ۱ ببینید)، حلالیت کمپلکس‌ها در آب کاهش می‌یابد. زیرا زنجیره‌های هیدروکربنی آب‌گریزند. افزوده می‌شود که ترکیب‌های از این دسته، نه تنها در حلال‌های آلی محلول بوده، بلکه به‌دلیل آب‌گریز بودن، عبور آن‌ها از بخش آب‌گریز غشای سلول‌ها (فسفولپیدی) امکان‌پذیر است.

شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌ها به کمک روش‌های طیف‌سنجی در این قسمت شناسایی لیگاندها و کمپلکس‌ها به کمک روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis،  $^1H$  NMR و غیرطیف‌سنجی تجزیه عنصری (CHN)، هدایت‌سنجی و نقطه تجزیه به تفصیل ارایه می‌شوند.

**طیف‌های فروسرخ (FT-IR)**

طیف‌های فروسرخ لیگاندها و کمپلکس‌های مربوط به هر لیگاند در محیط KBr ثبت شدند. کلیه طیف‌ها در پیوست نشان داده شده‌اند. فرکانس کششی گروه‌های شاخص در ترکیب‌های دی تیوکربامات که در منابع بر روی آن‌ها تمرکز شده است [۱۴، ۱۶]، عبارتند از  $\nu(C=S)_s$

جدول ۳- فرکانس‌های کششی گروه‌های عاملی مهم در نمک سدیم لیگاندهای دی‌تیوکربامات و کمپلکس‌های  $Ni^{2+}$  آن‌ها (برحسب  $cm^{-1}$ )

لیگاند کمپلکس	$\nu(C_1-N)$	$\nu(C_2-N)$	$\nu(C=S)_{as}$	$\nu(C=S)_s$	$\nu(N-H)$
Me-dtcNa [Ni(Me-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۳۰	۱۱۶۳	۹۵۳	۶۰۳	۳۳۷۹
Et-dtcNa [Ni(Et-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۲۴	۱۱۶۲	۹۵۴	۵۹۹	۳۳۹۱
n-Pro-dtcNa [Ni(n-Pro-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۰۹	۱۱۵۸	۹۴۸	۶۰۹	۳۴۱۳
n-Bu-dtcNa [Ni(n-Bu-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۰۸	۱۱۵۳	۹۲۰	۶۱۱	۳۴۲۰
n-Hex-dtcNa [Ni(n-Hex-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۰۸	۱۰۵۰	۹۴۶	۶۰۸	۳۴۲۱
n-Oct-dtcNa [Ni(n-Oct-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۰۰	۱۱۳۴	۹۴۱	۶۶۲	۳۴۱۴
n-Non-dtcNa [Ni(n-Non-dtc) <sub>2</sub> ]	۱۵۰۸	۱۱۳۷	۹۴۳	۶۰۹	۳۴۲۰
	۱۵۴۷	۱۱۵۵	۹۴۸	۶۵۹	۳۱۸۶

آزاد و کمپلکس‌های مربوطه زیاد نیست که این مسئله می‌تواند به دلیل دور بودن این پیوند از مرکز کوئوردیناسیون باشد.

#### طیف‌های جذب الکترونی (UV-Vis)

تفسیر طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های دی‌تیوکربامات بسیار پیچیده است. زیرا امکان هم‌پوشانی نوارها در ناحیه مرئی و ناحیه فرا بنفش زیاد بوده و این مشکل عمومی و عمده در تفسیر طیف UV-Vis این کمپلکس‌ها است. البته در تعداد زیادی از منابع، کمپلکس‌های نیکل (II) با آرایش  $d^8$  دارای ساختار مسطح مربع با تقارن  $D_{4h}$  می‌باشند [۱۴، ۱۵]. نظر به این‌که در کمپلکس‌های گزارش شده در این پژوهش، هر دو لیگاند کوئوردینه شده به مرکز  $Ni^{2+}$  یکسانند بنابراین کمپلکس‌ها متقارن بوده و این مسئله تمایل این ترکیب‌ها را به اخذ شکل هندسی مربع مسطح افزایش می‌دهد [۲۱]. در این کمپلکس‌ها انتقال‌های  $d \rightarrow d$  از نظر قاعده انتخاب لاپورت ممنوع هستند ولی از نظر اسپین مجاز بوده و به‌طور معمول در ناحیه مرئی ظاهر می‌شوند. این انتقال‌ها به‌طور عمده  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$  یا  ${}^1B_{2g} \rightarrow {}^1B_{1g}$  و  $({}^{17500} - {}^{23100} \text{ cm}^{-1}) dz^2 \rightarrow dx^2 - y^2$  یا  ${}^1B_{2g} \rightarrow dx^2 - y^2$  ( ${}^{12000} - {}^{16800} \text{ cm}^{-1}$ ) می‌باشند [۱۷]. طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس‌های دی‌تیوکربامات نیکل (II) با غلظت  $10^{-5} \times 2/5$  مولار در حلال متانول و طیف‌های نمک سدیم لیگاندهای دی‌تیوکربامات با غلظت  $10^{-5} \times 3/7$  مولار در محیط مائی ثبت شدند. یافته‌های مربوط به این طیف‌ها در جدول ۴ جمع‌آوری شده‌اند. طیف‌های UV-Vis

همچنین مطابق گزارش‌ها [۱۶، ۲۰] اگر نوک این نوار شکافته نشده باشد، نشان‌دهنده این است که لیگاند به‌صورت دودندانه کوئوردینه شده ولی اگر شکافته شده باشد (تا حدود  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) نشان‌دهنده یک دندانه کوئوردینه شدن گروه  $-CSS^-$  است. همان‌گونه‌که در طیف‌های IR (پیوست) دیده می‌شود این نوار در کمپلکس‌ها شکافته نشده که تأییدی بر دودندانه کوئوردینه شدن گروه  $-CSS^-$  می‌باشد. فرکانس کششی گروه N-H در کمپلکس‌ها کم‌تر از لیگاند آزاد دیده شد. دلیل آن همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد، متمایل شدن زوج الکترون غیرپیوندی روی نیتروژن به پیوند  $C_1-N$  است که در نتیجه آن پیوند N-H از تراکم الکترونی کم‌تری برخوردار بوده و بنابراین با فرکانس کم‌تری کشش می‌نماید.

اگر فرکانس کششی متقارن و غیرمتقارن گروه‌های  $C=S$  را در جدول ۳ مدنظر قرار دهیم، می‌بینیم که فرکانس کششی این دو گروه به ترتیب  $17$  تا  $60 \text{ cm}^{-1}$  و صفر تا  $15 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس‌ها نسبت به لیگاند آزاد بیش‌تر می‌باشد. این مشاهده را می‌توان بدین صورت توضیح داد که در لیگاند آزاد امکان کشش متقارن و غیرمتقارن نسبت به کمپلکس بیشتر است ولی پس از کوئوردینه شدن گروه  $-CSS^-$  از طریق هر دو گوگرد به مرکز نیکل، امکان کشش متقارن به‌شدت بر امکان کشش نامتقارن غالب است. بنابراین، همان‌گونه‌که در جدول ۳ دیده می‌شود، اختلاف عددهای موجی در  $\nu(C=S)_s$  نسبت به  $\nu(C=S)_{as}$  خیلی بیش‌تر است [۲۲]. اختلاف فرکانس کششی  $C_2-N$  در لیگاندهای

(۱) Laport selection rule

جدول ۴- یافته‌های مربوط به طیف‌های UV-Vis نمک سدیم لیگاندهای دی تیوکربامات و کمپلکس‌های  $Ni^{2+}$  آن‌ها

لیگاند کمپلکس	Band I ( $n \rightarrow \pi^*$ )		Band II ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )		Band III (CT)	
	$\lambda$ (nm)	$\log \epsilon$	$\lambda$ (nm)	$\log \epsilon$	$\lambda$ (nm)	$\log \epsilon$
Me-dtcNa [Ni(Me-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۱/۴	۴/۳۹	۲۴۹	۴/۳۱	-	-
	۳۲۲	۴/۵۵	۲۳۳	۴/۵۱	۳۸۳	۳/۸۳
Et-dtcNa [Ni(Et-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۲/۶	۴/۵۷	۲۵۱	۴/۵۶	-	-
	۳۲۲	۴/۶۱	۲۲۸	۴/۵۶	۳۷۷	۳/۹۹
n-Pro-dtcNa [Ni(n-Pro-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۲/۲	۴/۵۹	۲۵۳	۴/۵۲	-	-
	۳۲۲	۴/۷۳	۲۳۱	۴/۷۰	۳۸۳	۴/۰۴
n-Bu-dtcNa [Ni(n-Bu-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۳	۴/۴۲	۲۵۴	۴/۴۰	-	-
	۳۳۳	۴/۶۱	۲۳۴	۴/۵۹	۳۸۲	۴/۰۹
n-Hex-dtcNa [Ni(n-Hex-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۲	۴/۶۰	۲۵۳	۴/۵۳	-	-
	۳۲۷	۴/۵۲	۲۳۳	۴/۴۶	۳۷۸	۳/۹۴
n-Oct-dtcNa [Ni(n-Oct-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۲/۴	۴/۵۸	۲۵۲	۴/۵۷	-	-
	۳۲۲	۴/۵۱	۲۳۱	۴/۴۷	۳۸۵	۳/۹۹
n-Non-dtcNa [Ni(n-Non-dtc) <sub>2</sub> ]	۲۸۲/۱	۴/۶۰	۲۵۳	۴/۵۳	-	-
	۳۲۷	۴/۶۵	۲۳۲	۴/۶۳	۳۸۰	۴/۰۵

لیگاندها و کمپلکس‌ها به پیوست (اطلاعات تکمیلی) انتقال یافته‌اند همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود، لیگاندهای دی تیوکربامات به دلیل داشتن کروموفور  $NCSS^-$  در ناحیه فرابنفش دارای انتقال‌های الکترونی با شدت بالا می‌باشند. در طیف UV-Vis لیگاندهای سنتز شده مطابق جدول ۴ دو نوار جذبی وجود دارد. نوار شماره I به انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  و نوار شماره II به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه  $NCSS^-$  نسبت داده می‌شوند [۲۲]. طیف‌های UV-Vis هفت کمپلکس سنتز شده به تقریب همانند یک‌دیگر هستند. نوار I در طیف این کمپلکس‌ها، به انتقال‌های  $n \rightarrow \pi^*$  فلز نسبت داده می‌شود. این نوار می‌تواند به دلیل انتقال جفت الکترون‌های غیرپیوندی روی اتم گوگرد به یک اوربیتال  $\pi^*$  باشد. نوارهای II به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه  $S^{-----}C^{-----}S^{-----}$  نسبت داده می‌شود [۲۳]. این نوار شکافته نشده و عدم شکافتگی آن، برابر بودن دو پیوند  $S^{-----}C^{-----}$  در کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد. نوار III در طیف کمپلکس‌ها را می‌توان به انتقال‌های بار (CT) نسبت داد (جدول ۴ را ببینید). شایان ذکر است که به دلیل همپوشانی نوارهای  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  مربوط به لیگاندهای دی تیوکربامات، نوارهای  $d \rightarrow d$  اسپین مجاز مربوط به Ni(II) و نوارهای انتقال بار احتمالی، نمی‌توان با قطعیت آن‌ها را تفکیک و تفسیر نمود [۲۴].

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته ( $^1H$  NMR)

طیف‌های  $^1H$  NMR هفت لیگاند سنتز شده و کمپلکس‌های نیکل آن‌ها در حلال DMSO- $d_6$  ثبت شد. سیگنال مربوط به حلال دوتره نشده در ۳/۲۴ ppm تا ۳/۴ ppm و سیگنال مربوط به آب موجود در محیط در ۲/۴ تا ۲/۵ ppm ظاهر شده‌اند. در طیف‌های ثبت شده دیده شد که پروتون‌ها در کمپلکس‌های

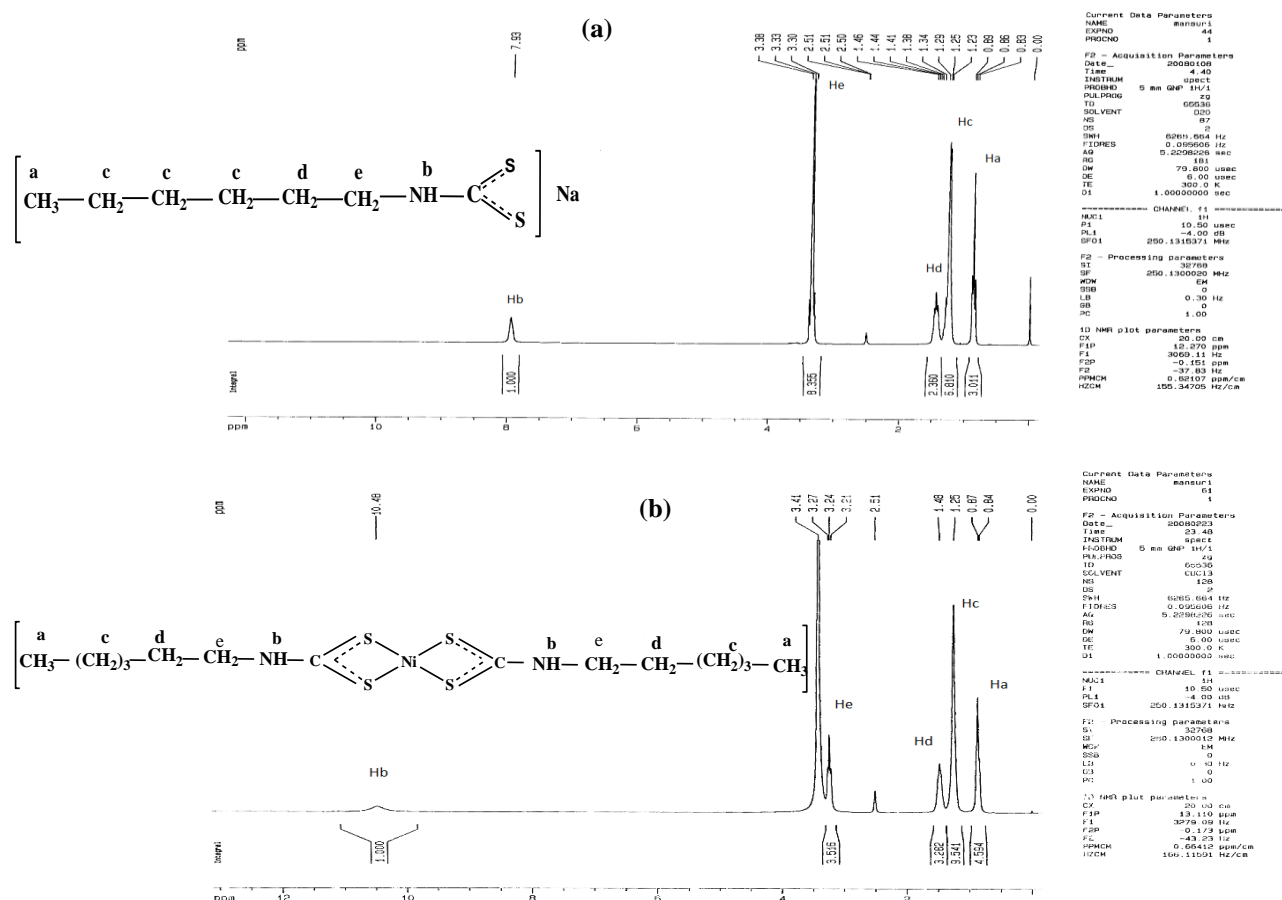
مربوطه نسبت به لیگاند آزاد، به طرف میدان ضعیف‌تر جابجایی شیمیایی نشان می‌دهند. این جابجایی بیانگر کوئوردیناسیون لیگاندهای دی تیوکربامات به  $Ni^{2+}$  می‌باشند. در همه طیف‌ها سطح زیر سیگنال‌ها با تعداد پروتون‌های مربوطه در ساختار پیشنهادی مطابقت داشته و بر اساس این طیف‌ها، در ترکیب‌های سنتز شده ناخالصی که نسبت به  $^1H$  NMR فعال باشد وجود ندارد. قابل توجه است که موقعیت رزونانس پروتون‌های گروه  $NH^-$  در همه کمپلکس‌ها نسبت به لیگاند آزاد به مقدار زیاد (بین ۲/۲۴ تا ۲/۵۶ ppm) به سوی میدان ضعیف جابجایی شیمیایی نشان می‌دهند. این مسئله نه تنها کوئوردینه شدن لیگاندها را به فلز مرکزی پشتیبانی می‌کند بلکه با مقایسه طیف‌های IR کمپلکس‌ها و لیگاندها در خصوص مرتبه پیوند  $C_1-N$  همسو می‌باشد. یافته‌های مربوط به موقعیت سیگنال‌ها در طیف  $^1H$  NMR لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده به همراه مقدارهای ثابت کوپلاژ (J) در جدول ۵ جمع‌آوری شده‌اند. این یافته‌ها در واقع موقعیت جابجایی‌های شیمیایی مربوط به سیگنال‌های انواع پروتون‌ها با توجه به جدول ۱ می‌باشند. به عنوان نمونه طیف  $^1H$  NMR لیگاند (n-Hex-dtcNa) و کمپلکس مربوط به آن [Ni(n-Hex-dtc)<sub>2</sub>] در شکل ۲ نشان داده شده‌است. طیف‌های  $^1H$  NMR سایر لیگاندها و کمپلکس‌ها به پیوست انتقال یافته‌اند. شایان توجه است که وجود سیگنال‌های تیز در طیف‌های  $^1H$  NMR، مؤید ساختار مربع مسطح برای کمپلکس‌های گزارش شده در این مطالعه است. زیرا در این ساختار، یون فلز مرکزی  $d^8$  و کمپلکس دیامغناطیس است. در صورتی که اگر کمپلکس هشت‌وجهی و یا چهاروجهی باشد پارامغناطیس بوده و انتظار می‌رود سیگنال‌های  $^1H$  NMR پهن باشند.

جدول ۵- یافته‌های مربوط به طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR نمک سدیم لیگاندهای دی‌تیوکربامات و کمپلکس‌های  $\text{Ni}^{2+}$  آن‌ها

لیگاند کمپلکس	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$\text{H}_d$	$\text{H}_e$
Me-dtcNa [Ni(Me-dtc) <sub>2</sub> ]	$\gamma/\delta \cdot (d)^*$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta$ )** $\gamma/\delta \cdot (s)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\delta$ )	$\delta/\gamma \delta (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	- -	- -	- -
Et-dtcNa [Ni(Et-dtc) <sub>2</sub> ]	$\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\delta/\gamma \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ ) $\gamma/\delta \cdot (q)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	- -	- -
n-Pro-dtcNa [Ni(n-Pro-dtc) <sub>2</sub> ]	$\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\delta/\gamma \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	- -
n-Bu-dtcNa [Ni(n-Bu-dtc) <sub>2</sub> ]	$\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ ) $\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\delta/\gamma \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )
n-Hex-dtcNa [Ni(n-Hex-dtc) <sub>2</sub> ]	$\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )
n-Oct-dtcNa [Ni(n-Oct-dtc) <sub>2</sub> ]	$\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )
n-Non-dtcNa [Ni(n-Non-dtc) <sub>2</sub> ]	$\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\delta/\gamma \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (b)$ $\gamma/\delta \cdot \gamma (b)$	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \delta/\gamma$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )	$\gamma/\delta \cdot (m)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ ) $\gamma/\delta \cdot (t)$ , ( $^3J_{\text{H-H}} = \gamma/\delta$ )

\* جابه‌جایی شیمیایی بر حسب ppm و ثابت کوپلاژ بر حسب هرتر گزارش شده‌است.

\*\* حروف b and m, q, t, d, s به ترتیب مشخص کننده سیگنال‌های یکتایی، دوتایی، سه‌تایی، چهارتایی، چندتایی و سیگنال نسبتاً پهن می‌باشند.



شکل ۲- طیف  $^1\text{H}$  NMR لیگاند (a) n-Hex-dtcNa و کمپلکس (b) [Ni(n-Hex-dtc)<sub>2</sub>]



## نتیجه‌گیری

کمپلکس شدن، کلیه لیگاندها به صورت دودندانه به  $Ni^{2+}$  کوئوردینه و هندسه اطراف یون نیکل مربعی می باشد. مطالعه چهارده ترکیب یادشده به عنوان قارچ‌کش در کشاورزی در دست اقدام است.

با توجه به کاربرد گسترده ترکیب‌های دی تیوکربامات در کشاورزی و صنایع، تعداد هفت مشتق از نمک آلکیل دی تیوکربامات که در آن‌ها گروه آلکیل دارای ۱ تا ۹ کربن می باشند، تهیه و به روش‌های طیف‌سنجی و غیرطیف‌سنجی شناسایی شدند. این ترکیب‌ها قادرند به عنوان لیگاند عمل کرده و از طریق اتم‌های گوگرد موجود در ساختارشان به عناصر فلزی کوئوردینه شده و کمپلکس تشکیل دهند. بنابراین هفت لیگاند بالا با  $Ni^{2+}$  به نسبت ۱:۲ ترکیب و هفت کمپلکس تازه تهیه شد. این کمپلکس‌ها نیز به روش‌های طیف‌سنجی و غیرطیف‌سنجی شناسایی شدند. در فرایند

## قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه سیستان و بلوچستان به‌خاطر پشتیبانی مالی، مساعدت و همکاری‌های لازم سپاسگزاری می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۱۱

## مراجع

- [۱] رخشانی، احسان؛ "اصول سم‌شناسی کشاورزی (آفت‌کش‌ها)"، انتشارات فرهنگ جامع (۱۳۸۱).
- [۲] ثنایی، غلامحسین؛ "آفت‌کش‌ها و کاربرد آن‌ها"، جلد دوم، انتشارات دانشگاه تهران (۱۳۵۴).
- [3] Sanchez-Cortes, S., Vasina, M., Francioso, O., Garcia-Ramos, J.V., *Raman and Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Dithiocarbamate Fungicides*, *Vibrational Spectroscopy*, **17**,(2), 133–144 (1998).
- [۴] آهون‌منش، علی؛ "اصول مبارزه با بیماری‌های گیاهی"، جلد دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان (۱۳۸۱).
- [5] Brooks, G.F., Carroll, K.C., Butel, J.S., Morse, S.A., "The Growth, Survival, & Death of Microorganisms", Jawetz, Melnick, & Adelberg's Medical Microbiology. 24th ed. Mc Graw Hill, New York, 52–61 (2007).
- [6] Coldwell, M.R., Pengelly, I., Rimmer, D.A., *Determination of Dithiocarbamate Pesticides in Occupational Hygiene Sampling Devices Using the Isooctane Method and Comparison with an Automatic Thermal Desorption (ATD) Method*, *Journal of Chromatography A*, **984**(1) 81–88 (2003).
- [7] Shaheen, F., Badshah, A., Gielen, M., Dusek, M., Fejfarova, K., de Vos, D., Mirza, B., *Synthesis, Characterization, Antibacterial and Cytotoxic Activity of New Palladium (II) Complexes with Dithiocarbamate Ligands: X-Ray Structure of Bis (Dibenzyl-1-S: S'-Dithiocarbamato) Pd (II)*, *Journal of Organometallic Chemistry*, **692**(14), 3019–3026 (2007).
- [8] Lin, M.S., Jan, B.I., Leu, H.-J., Lin, J.S., *Trace Measurement of Dithiocarbamate Based Pesticide by Adsorptive Stripping Voltammetry*, *Analytica Chimica Acta*, **388**(1–2), 111–117 (1999).
- [9] Malik, A.K., Faubel, W., *Capillary Electrophoretic Determination of Zinc Dimethyldithiocarbamate (Ziram) and Zinc Ethylenebisdithiocarbamate (Zineb)*, *Talanta*, **52**(2), 341–346 (2000).
- [۱۰] احمدی اسب چین، سلمان؛ مقایسه مطالعه سینتیکی و همدمای جذب زیستی نیکل به وسیله باکتری و جلبک‌های قرمز و قهوه‌ای، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۴**(۳): ۴۱ (۱۳۹۴).

- [11] Finberg, R.W., Moellering, R.C., Tally, F.P., Craig, W.A., Pankey, G.A., Dellinger, E.P., West, M.A., Joshi, M., Linden, P.K., Rolston, K.V., Rotschafer, J.C., Rybak, M.J., "The Importance of Bactericidal Drugs: Future Directions in Infectious Disease", *Clinical Infectious Diseases*, **39**(9), 1314–1320 (2004).
- [12] Park, H.-J., Kim, J.Y., Kim, J., Lee, J.-H., Hahn, J.-S., Gu, M.B., Yoon, J., Silver-Ion-Mediated Reactive Oxygen Species Generation Affecting Bactericidal Activity, *Water Research*, **43**(4), 1027–1032 (2009).
- [13] Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M., Equilibrium and Thermodynamic Studies on Biosorption of Pb (II) Onto Candida Albicans Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **161**(1), 62–67 (2009).
- [14] Gheibi, N., Saboury, A.A., Mansuri-Torshizi, H., Haghbeen, K., Moosavi-Movahedi, A.A., The Inhibition Effect of Some N-Alkyl Dithiocarbamates on Mushroom Tyrosinase, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **20**(4), 393–399 (2005).
- [15] Onwudiwe, D.C., Ajibade, P.A., Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) Complexes of N-Methyl-N-Phenyldithiocarbamate: The Single Crystal Structure of [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)NCS<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>, *International Journal of Molecular Sciences*, **12**(3), 1964–1978 (2011).
- [16] Nqombolo, A., Ajibade, P.A., Synthesis and Spectral Studies of Ni (II) Dithiocarbamate Complexes and Their Use as Precursors for Nickel Sulphides Nanocrystals, *Journal of Chemistry*, **2016** (2016).
- [۱۷] منصوری ترشیزی، حسن؛ جهانگیری، سمیرا؛ بابایی زارچ، ملیحه؛ کنگان خدابخشی، زهرا؛ نزشتی، فریده؛ حیدری مجد، مصطفی؛ تهیه، شناسایی، ویژگی‌های ضدتومور، برهمکنش با DNA و تأثیر بار الکتریکی موجود روی نسبت‌های مولی گوناگون کمپلکس‌های Zn(II):Pd(II) در "ترکیب درمانی" آن‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۶۳**(۲): ۵۵ تا ۶۹ (۱۳۹۶)
- [۱۸] اسماعیل زایی، زهره؛ صبوری، علی اکبر؛ منصوری ترشیزی، حسن؛ سعیدی فر، مریم؛ دیوسالار، عادل؛ مطالعه برهم‌کنش کمپلکس‌های نیکل (II) دارای لیگاندهای آروماتیک مسطح با DNA غده تیموس، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲**(۲): ۱ تا ۱۳ (۱۳۹۲).
- [19] Castillo, M., Criado, J.J., Macias, B., Vaquero, M.V., Chemistry of Dithiocarbamate Derivatives of Amino Acids. I. Study of Some Dithiocarbamate Derivatives of Linear  $\alpha$ -Amino Acids and Their Nickel (II) Complexes, *Inorganica Chimica Acta*, **124**(3), 127–132 (1986).
- [20] Alverdi, V., Giovagnini, L., Marzano, C., Seraglia, R., Bettio, F., Sitran, S., Graziani, R., Fregona, D., Characterization Studies and Cytotoxicity Assays of Pt (II) and Pd (II) Dithiocarbamate Complexes by Means of FT-IR, NMR Spectroscopy and Mass Spectrometry, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98**(6), 1117–1128 (2004).
- [21] Tušek-Božić, L., D'Alpaos, M., Čurić, M., Lyčka, A., Synthesis and Characterization of Metallocyclic Complexes of Palladium (II) with Monoalkyl ( $\alpha$ -Anilino-N-benzyl) phosphonates, *Croatica Chimica Acta*, **74**(4), 825–836 (2001).

- [22] Manav, N., Mishra, A.K., Kaushik, N.K., *In Vitro Antitumour and Antibacterial Studies of Some Pt (IV) Dithiocarbamate Complexes*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65**(1), 32–35, (2006).
- [23] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, (2006).
- [24] Hadjikostas, C.C., Katsoulos, G.A., Sigalas, M.P., Tsipis, C.A., *Carbodithioato Derivatives of Weak Nitrogenous Nucleophiles. I. Electronic Structure and Ground State Properties of Ni (II) Amide N-Carbodithioates*, *Canadian Journal of Chemistry*, **67**(5), 902–909 (1989).