



## روش جدید سنتز کمپلکس‌های رنگی فلزات واسطه با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه

مهرناز قراگوزلو

استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۸۹/۷/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

### چکیده

کمپلکس‌های رنگی مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با به‌کارگیری روشی جدید و ساده با استفاده از اسید آمینه L-لیزین سنتز شدند. شناسایی، مطالعات ساختاری و رنگ‌سنجی کمپلکس‌های سنتز شده با کمک تکنیک‌های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، رنگ‌سنجی، آنالیز حرارتی و طیف‌بینی‌های UV-Vis، FT-IR و انعکاسی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس مس (II)، ساختار پلیمری از زنجیره‌های زیگزاگ مانند یک بعدی دارد در حالی که در کمپلکس کبالت (II)، یون‌های کبالت دو موقعیت هشت وجهی متفاوت را اشغال کرده‌اند. لیگاند‌های دی‌پیکولینات در صفحات بلوری ab قرار گرفته‌اند و برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  حلقه‌های پیریدینی موجب تشکیل شبکه‌های سه بعدی شده است. نتایج نشان می‌دهد که اسید آمینه در ساختار کمپلکس‌ها وارد نشده و کمک به تشکیل ساختارهای چند بعدی می‌کند. کمپلکس‌های رنگی سنتز شده به دلیل گروه‌های عاملی کربوکسیلات و بار کل کمپلکس‌ها دارای خواص رنگی مطلوب و انحلال‌پذیری بالا در آب و حلال‌های قطبی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های رنگی، دی‌پیکولینیک اسید، مس (II)، کبالت (II)، مطالعات ساختاری.

## A New Method for Synthesis of Colored Transition Metal Complexes with Dipicolinic Acid Ligand Using Amino Acid

M. Gharagozlou

Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 04-05-2010

Accepted: 13-10-2010

Available online: 11-09-2011

### Abstract

Copper(II) and cobalt(II) complexes with dipicolinic acid ligand have been synthesized by a novel and facile synthetic route using amino acid L-lysine. Characterization, structural and colorimetric studies of synthesized complexes were carried out by single-crystal X-ray diffraction, elemental analyses, colorimetric analysis, thermal analysis and FT-IR, UV-Vis and diffuse reflectance spectroscopies. Results showed that copper(II) complex, has the polymeric structure of one-dimensional (1D) zigzag chains, whereas in the cobalt(II) complex, cobalt ions occupied two different octahedral positions. Dipicolinic acid ligands lie approximately on ab crystal planes and  $\pi-\pi$  interactions of pyridine rings formed 3-D networks. Results showed that amino acid did not participate in the structure of complexes and assist the formation of multi dimensional structures. Synthesized colored complexes have favorite color properties and high solubility in water and polar solvents due to carboxylate functional groups and the total net charge of complexes. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 87-93 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Colored complexes, Dipicolinic acid, Copper(II), Cobalt(II), Structural studies.

## ۱- مقدمه

دی پیکولینیک اسید می تواند به طرق مختلف به یون های فلزی کوئوردینه شود. به همین دلیل مطالعه ساختاری کمپلکس های فلزی آن بسیار مورد توجه و حائز اهمیت است. به طور معمول به وسیله ایجاد پل های کربوکسیلی بین مراکز فلزی کمپلکس های دیمری و یا پلیمری به وجود می آورد اما این توانایی را نیز دارد که به وسیله دو اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن خود به صورت سه دندانته تنها به یک یون فلزی کوئوردینه شود [۱۲-۱۰ و ۸].

کمپلکس های فلزی با دی پیکولینیک اسید به روش های واکنش هیدروترمال در حضور ایمیدازول [۱۳]، رسوب دهی مستقیم نمک فلزی با لیگاند دی پیکولینیک اسید [۱۴]، واکنش هیدروترمال در حضور فسفریک اسید [۱۵] و سل ژل [۱۶] تهیه شده اند. تاکنون گزارشی از استفاده از اسیدهای آمینه در سنتز کمپلکس های دوتایی با دی پیکولینیک اسید نشده است. اسیدهای آمینه متشکل از یک کربن نامتقارن که با چهار گروه مختلف کربوکسیل، هیدروژن، آمین و یک زنجیره کربنی پیوند برقرار می کنند. در نتیجه وجود گروه های عاملی مذکور باعث می شود تا اسیدهای آمینه قادر به شرکت در واکنش های شیمیایی و تنظیم pH واکنش ها شوند.

در این مقاله، روش جدید سنتز کمپلکس های فلزی از مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه L-لیزین گزارش شده است. همچنین مطالعات ساختاری و رنگ سنجی کمپلکس های فلزی سنتز شده با کمک تکنیک های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، طیف بینی های IR و UV-Vis، آنالیز رنگ سنجی (پارامترهای رنگی  $L^* a^* b^*$ )، طیف بینی انعکاسی و آنالیز حرارتی انجام شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تمام واکنشگرهای مورد استفاده، دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک می باشند. در تمام موارد از آب مقطر دیونیزه استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو X تک بلور مدل Bruker SMART 1000 CCD با تابش Mo K $\alpha$  استفاده شد. دستگاه آنالیز عنصری Perkin-Elmer 2004، دستگاه طیف بینی زیر قرمز Perkin-Elmer 343، دستگاه طیف بینی الکترونی CARY 100 Bio، دستگاه آنالیز حرارتی VARIAN UV-Vis و دستگاه FTIR با دستگاه Perkin Elmer STA Pyris مورد استفاده قرار گرفتند. طیف های Elmer Spectrum One spectrophotometer و قرص KBr تهیه شد. آنالیز رنگ سنجی به منظور اندازه گیری پارامترهای رنگی  $L^* a^* b^*$  با روش رنگ سنجی  $L^* a^* b^*$  و نیز طیف انعکاسی با استفاده از

کمپلکس های فلزات واسطه یکی از بزرگترین گروه های مواد رنگی هستند که بسیار مورد توجه بوده و برخی از آن ها می توانند به عنوان رنگزاهای کمپلکس فلزی که یک یا چند اتم فلزی مانند کروم (II)، مس (II) و کبالت (II) با ترکیب رنگزا به عنوان لیگاند تشکیل کمپلکس می دهند مورد استفاده قرار گیرند. معمولاً این ترکیبات نسبت به رنگزاهای غیر فلزی دارای ویژگی های ثابت در رطوبت و نور می باشند. به لحاظ ساختاری، در کمپلکس های فلزی برهمکنش های غیر کووالانسی بین مولکولی که شامل برهمکنش های به نسبت ضعیف غیر کووالانسی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای آبگریزی، نیروهای واندروالس، برهمکنش های  $\pi-\pi$  و اثرهای الکتروستاتیک به منظور تجمع مولکول ها است در خواص رنگی و ماهیت شیمیایی کمپلکس های فلزی تاثیر بسزایی دارد [۱].

ساختارهای ابرمولکولی کمپلکس های فلزی که از برهمکنش های غیر کووالانسی بین مولکولی حاصل می شود، ویژگی های جدیدی به این ترکیبات می دهد که در یک مولکول واحد دیده نمی شوند. از آن جمله می توان به ویژگی های مغناطیسی، پاسخ دهی به نور، انتقالات نوری، فعالیت کاتالیستی و ... اشاره کرد. وجود این ویژگی ها سبب کاربردهای وسیع این ترکیبات به عنوان حسگرهای پیشرفته ضایعات رادیو اکتیو، ابزارهای ذخیره اطلاعات و کاتالیزورهای مفید در فرآیندهای صنعتی شده است [۲].

بسیاری از ساختارهای ابرمولکولی مفید، کمپلکس های فلزی یک یا چند هسته ای هستند که از واکنش لیگاندهای آلی به ویژه لیگاندهای آروماتیکی که دارای گروه های کربوکسیلیک هستند و یون های فلزات واسطه حاصل شده اند [۳]. در این میان دی پیکولینیک اسید که به اختصار با H<sub>2</sub>pydc نمایش داده می شود، به دلیل داشتن ساختاری مسطح و سخت و همچنین توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی از طریق اتم های اکسیژن گروه های کربوکسیل یکی از مناسب ترین لیگاندهای آروماتیکی چند کربوکسیله به شمار می آید [۴].

دی پیکولینیک اسید برای اولین بار در سال ۱۹۳۶ در سیستم های بیولوژیکی شناخته شد [۵]. امروزه مشخص شده است که این اسید در بسیاری از ترکیب های طبیعی به عنوان یک محصول تجزیه اکسایشی از ویتامین ها، کوآنزیم ها و الکلونئیدها و هم چنین به عنوان بخشی از فولویک اسیدها وجود دارد [۶-۸]. کمپلکس های فلزی با دی پیکولینیک اسید به دلیل وجود کاربردهای متنوع و متعدد در زمینه هایی مانند کاتالیزورها، خواص غیرخطی نوری مواد رنگی، شیمی محلول، پایدارکننده حالت های اکسایش غیر معمول یون های فلزی و آنالیزهای شیمیایی یون های فلزی نظیر آهن در غلظت های بسیار کم، مورد توجه قرار گرفته اند [۷-۱۰].

بعدی و در نتیجه خواص رنگی مطلوب را ایجاد کند. افزون بر این، توانایی L-لیزین در تشکیل پیوند هیدروژنی به ایجاد ساختارهای چند بعدی و توسعه یافته الکترونی کمک می‌کند.

### ۱-۳- مطالعات ساختار بلوری کمپلکس‌ها

داده‌های بلوری هر دو کمپلکس (۱) و (۲) در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است. در کمپلکس (۱) هر یون مس (II) شش کوئوردینه بوده و در محیط هشت وجهی واپیچیده با هسته  $CuNO_3$ ، شامل دو اتم اکسیژن [O(1)، O(3)] و یک اتم نیتروژن [N(1)] از یک آنیون دی‌پیکولینات، یک اتم اکسیژن [O(3A)] از لیگاند مجاور و دو اتم اکسیژن [O(5)، O(6)] از مولکول‌های آب کوئوردینه شده، قرار گرفته است. هر اتم مس با دو اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن از یک آنیون دی‌پیکولینات و یک اتم اکسیژن مولکول آب [O(5)] به طور تقریبی در یک صفحه قرار گرفته‌اند. هر آنیون دی‌پیکولینات به دو یون مس (II) متصل شده است.

جدول ۱: داده‌های بلوری کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$

کمپلکس (۲)	کمپلکس (۱)	کد شناسایی
$C_{14}H_{10}Co_2N_2O_{15}$	$C_7H_7CuNO_6$	فرمول ساده
۵۶۴،۱۰	۲۶۴،۶۸	وزن فرمولی
۲۹۳	۲۹۳	دما (کلوین)
منوکلینیک	منوکلینیک	سیستم بلوری
P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	گروه فضایی
		ابعاد سلول واحد (Å, °)
۸،۳۸۳۰(۱۷)	۷،۲۲۲۳(۱۹)	a
۲۷،۳۵۶(۶)	۱۹،۰۶۴(۱۵)	b
۹،۶۲۰۱(۱۹)	۶،۴۳۵۸(۱۷)	c
۹۰،۰۰	۹۰،۰۰	A
۹۸،۳۰(۳)	۱۰۷،۱۱۰(۴)	β
۹۰،۰۰	۹۰،۰۰	Γ
۲۱۸۳،۰(۸)۰۴	۸۴۶،۹(۴)۰۴	حجم (Å <sup>3</sup> , Z)
۰،۱۷×۰،۲۳×۰،۳۹	۰،۱۰×۰،۱۴×۰،۲۲	ابعاد بلور (mm <sup>3</sup> )
-	۱،۱۰۳	خوبی پردازش
۰،۰۴۴۳	۰،۰۲۴۸	شاخص نهایی R
۰،۱۳۵۲	۰،۰۵۹۷	شاخص R (تمام داده‌ها)

دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل CE7000A در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm انجام شد.

### ۱-۲- سنتز کمپلکس (۱)، $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$

مخلوطی از محلول‌های آبی دی‌پیکولینیک اسید (۱ میلی‌مول، ۱۶۷ میلی‌گرم) و L-لیزین (۱ میلی‌مول، ۱۶۴ میلی‌گرم) تهیه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۰،۵ میلی‌مول (۱۲۰ میلی‌گرم) نمک نیترات مس (II) ۳ آبه به محلول شفاف فوق افزوده شد. هم‌زدن محلول به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. پس از گذشت یک هفته بلورهای آبی رنگ و مستطیلی شکل که مناسب برای بلورشناسی و مطالعات ساختاری بودند، به دست آمدند. داده‌های آنالیز عنصری به دست آمده (بر حسب درصد) برای این کمپلکس با فرمول تجربی  $C_7H_7CuNO_6$  به شرح زیر است:

داده‌های تئوری (%): عبارتند از C: ۳۱،۶۹، H: ۲،۶۴، N: ۵،۲۸

داده‌های تجربی (%): عبارتند از C: ۳۱،۸۱، H: ۲،۳۹، N: ۵،۳۵

### ۲-۲-۲- سنتز کمپلکس (۲)، $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$

کمپلکس (۲) مشابه با کمپلکس (۱) و با استفاده از دی‌پیکولینیک اسید (۱ میلی‌مول، ۱۶۷ میلی‌گرم)، L-لیزین (۱ میلی‌مول، ۱۶۴ میلی‌گرم) و نمک نیترات کبالت (II) ۶ آبه (۰،۵ میلی‌مول، ۱۴۵ میلی‌گرم) تهیه شد. بعد از گذشت سه روز بلورهای بنفش رنگ و مستطیلی شکل که مناسب برای بلورشناسی و مطالعات ساختاری بودند، به دست آمدند. داده‌های آنالیز عنصری به دست آمده (بر حسب درصد) برای این کمپلکس با فرمول تجربی  $C_{14}H_{10}Co_2N_2O_{15}$  به شرح زیر است:

داده‌های تئوری (%): عبارتند از C: ۲۹،۶۵، H: ۱،۷۷، N: ۴،۹۶

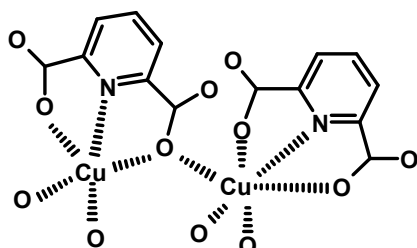
داده‌های تجربی (%): عبارتند از C: ۲۹،۸۰، H: ۱۲،۸۲، N: ۵،۰۵

### ۳- نتایج و بحث

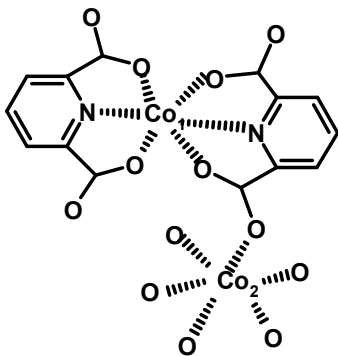
در این تحقیق به کمک روشی ساده، جدید و در شرایطی ملایم کمپلکس‌های (۱) و (۲) با استفاده از لیگاند دی‌پیکولینیک اسید، اسید آمینه L-لیزین و نمک نیترات فلزی سنتز شدند. L-لیزین نقش مهمی را در سنتز کمپلکس‌های مورد نظر ایفا می‌کند چرا که به دلیل دارا بودن یک گروه عاملی آمین اضافه در تشکیل پیوندهای هیدروژنی و نیز تنظیم pH محیط واکنش به سمت قلیایی موثر بوده و به این ترتیب شرایط را برای دپروتونه شدن دی‌پیکولینیک اسید فراهم می‌کند. به همین خاطر لیگاند آنیونی می‌تواند به راحتی از طریق پل‌زدن گروه‌های کربوکسیل بین یون‌های فلزی ساختارهای چند

جدول ۲: برخی از طول پیوندها (Å) و زاویه‌های پیوندی (°) کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

زاویه پیوند (°)		طول پیوند (Å)		
N1—Cu1—O1	۸۰٫۳۸(۷)	Cu1—O5	۱٫۹۴۳۱(۱۵)	کمپلکس (۱)
N1—Cu1—O3	۸۰٫۲۸(۷)	Cu1—O3A	۲٫۴۳۳۷(۱۵)	
O1—Cu1—O3	۱۶۰٫۵۴(۶)	O3—C7	۱٫۲۸۰(۳)	
O5—Cu1—O6	۸۸٫۳۰(۶)	Cu1—N1	۱٫۸۹۷۹(۱۸)	
N1—Cu1—O5	۱۷۴٫۷۵(۷)	Cu1—O1	۲٫۰۴۴۰(۱۶)	
O5—Cu1—O1	۹۵٫۶۱(۶)	Cu1—O6	۲٫۴۰۶۲(۱۷)	
O5—Cu1—O3	۱۰۳٫۸۳(۶)			
N1—Cu1—O6	۹۵٫۰۴(۷)			
<hr/>				
O4—Co1—O2	۱۵۰٫۲۷(۱۵)	Co1—O6	۲٫۲۱۷۰(۴)	کمپلکس (۲)
N1—Co1—O8	۱۱۱٫۹۷(۱۶)	Co2—O9	۲٫۰۶۸۱(۴)	
N2—Co1—O8	۷۵٫۸۰(۱۵)	Co2—O5	۱٫۰۸۸(۴)	
O4—Co1—O8	۸۵٫۶۳(۱۷)	Co1—N1	۲٫۰۱۴۰(۴)	
N1—Co1—O4	۷۶٫۶۰(۱۶)	Co1—N2	۲٫۰۲۱۰(۴)	
N2—Co1—O4	۱۰۴٫۹۱(۱۶)	Co1—O4	۲٫۱۱۸۱(۴)	
N1—Co1—O2	۷۵٫۷۶(۱۵)			
N2—Co1—O2	۱۰۳٫۹۶(۱۵)			



(الف)



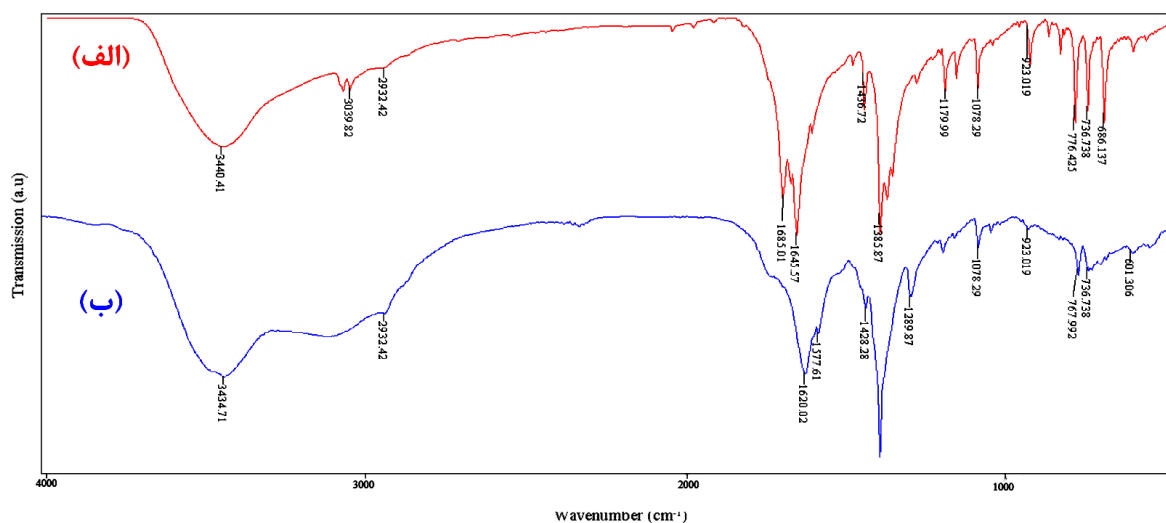
(ب)

شکل ۱: ساختار شیمیایی بر اساس داده‌های بلوری (الف) کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$  و (ب) کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

یک اتصال به صورت لیگاند سه دندانه  $[O(1), O(3), N(1)]$  و دیگری از طریق یک اتم اکسیژن  $\mu_2 [O(3)]$ . اتم‌های اکسیژن  $O(2)$  و  $O(4)$  کوئوردینه نشده‌اند. ساختار این کمپلکس شامل زنجیره‌های زیگزاگ مانند یک بعدی است که با محور c موازی می‌باشد. دو اتم مس مجاور از طریق اتم اکسیژن  $\mu_2$  با طول پیوند  $3.870 \text{ \AA}$  به یکدیگر متصل شده‌اند. وجود پیوندهای هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن مولکول‌های آب کوئوردینه شده از یک زنجیره و اتم‌های اکسیژن کوئوردینه نشده در زنجیره مجاور موجب تشکیل صفحات دو بعدی شده است.

در کمپلکس (۲)، یون‌های کبالت دو موقعیت متفاوت را اشغال کرده‌اند. کبالت (۱) از طریق دو اتم نیتروژن  $[N(1), N(2)]$  و چهار اتم اکسیژن  $[O(2), O(4), O(8), O(9)]$  به دو لیگاند دی‌پیکولینات کوئوردینه شده است. کبالت (۲) در مرکز وارونگی بلور قرار گرفته است. کوئوردیناسیون چند وجهی آن به وسیله یک مولکول آب و مولکول‌های دیگری که از نظر تقارنی با این مولکول در ارتباط هستند ایجاد شده است. لیگاندهای دی‌پیکولینات در صفحات  $ab$  قرار گرفته‌اند و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  بین حلقه‌های پیریدینی موجب تشکیل شبکه‌های سه بعدی شده است. در این کمپلکس نیز برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  و پیوندهای هیدروژنی مشاهده می‌شوند.

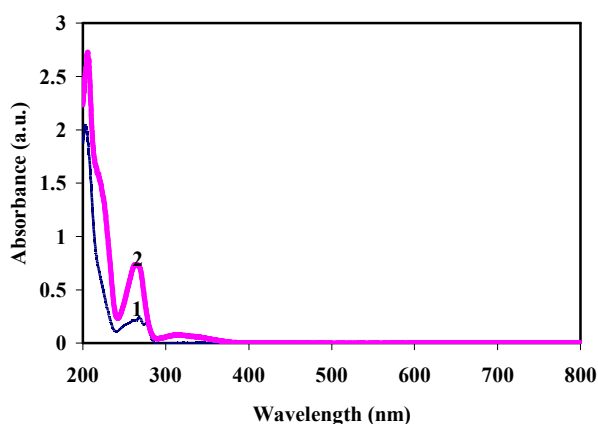
در شکل ۱ ساختار شیمیایی کمپلکس‌ها بر اساس داده‌های بلوری آورده شده است.



شکل ۲: طیف IR (الف) کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$  و (ب) کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

### ۲-۲- بررسی طیف‌های IR

طیف IR کمپلکس‌های (۱) و (۲) در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف IR کمپلکس (۱)، دو پیک قوی در ناحیه  $1685\text{ cm}^{-1}$  و  $1645\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیل تعلق دارند. پیک‌های مشابه برای کمپلکس (۲) در فرکانس‌های  $1620\text{ cm}^{-1}$  و  $1577\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. عدم وجود پیکی قوی در  $1700\text{ cm}^{-1}$  در هر دو طیف نشان دهنده آن است که تمامی لیگاندهای موجود در ساختار این دو کمپلکس به صورت دپروتونه شده هستند. پیک پهنی که در طیف کمپلکس (۱) در  $3440\text{ cm}^{-1}$  و در طیف کمپلکس (۲) در  $3434\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب کوئوردینه شده است [۱۷]. نتایج به دست آمده با ساختار (۱) و (۲) مطابقت دارند.



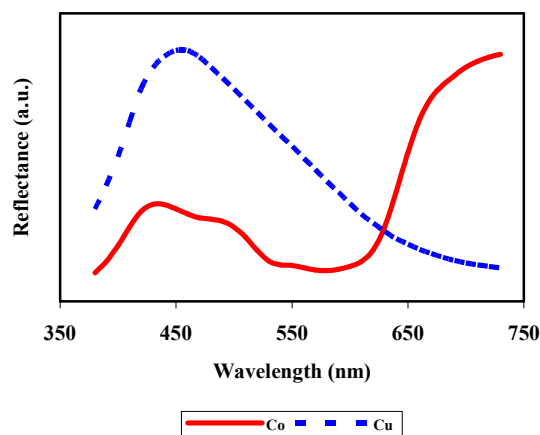
شکل ۳: طیف UV-Vis کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$  و کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

### ۴-۳- آنالیز حرارتی

رفتار حرارتی کمپلکس‌های سنتز شده مطالعه شد و منحنی‌های TGA، DTG و DTA دو کمپلکس (۱) و (۲) در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌ها، تجزیه حرارتی دو کمپلکس طی دو مرحله صورت می‌گیرد. بر طبق منحنی DTA اولین مرحله در کمپلکس (۱)، فرآیندی گرماگیر است که با توجه به منحنی‌های TGA و DTG در محدوده دمایی  $170\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ، متمرکز در  $181\text{ }^\circ\text{C}$  رخ می‌دهد. این کاهش وزن به دلیل از دست دادن مولکول‌های آب کوئوردینه شده رخ می‌دهد. ترکیب دهیدراته شده تا دمای  $250\text{ }^\circ\text{C}$  پایدار است و در این دما مرحله دوم تجزیه حرارتی که فرآیندی گرماگیر است با از دست دادن مولکول‌های لیگاند دی‌پیکولینات شروع می‌شود.

### ۳-۲- بررسی طیف‌های UV-Vis

طیف‌های UV-Vis به دست آمده از کمپلکس‌های (۱) و (۲) در حلال آب و با غلظت  $10^{-4}$  مولار، در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف جذبی کمپلکس (۱)، دو بیشینه جذب در  $268\text{ nm}$  و  $202\text{ nm}$  دیده می‌شود که به انتقال‌های الکترونی d-d تعلق دارد. اگر چه برای یون مس (II) با آرایش الکترونی  $d^9$  تنها یک انتقال قابل پیش بینی است ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ) اما به دلیل وجود اثر یان-تلر پیک کوچکی هم در کنار پیک اصلی ظاهر می‌شود. در طیف جذبی کمپلکس (۲) نیز دو پیک جذبی مشاهده شده در  $263\text{ nm}$  و  $205\text{ nm}$  به ترتیب به انتقال‌های  ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(P)$  و  ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{2g}$  الکترونی  $d^7$  یون کبالت (II) هستند، نسبت داده می‌شود [۱۱].



شکل ۵: طیف انعکاسی کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

### ۳-۵- آزمون رنگ‌سنجی

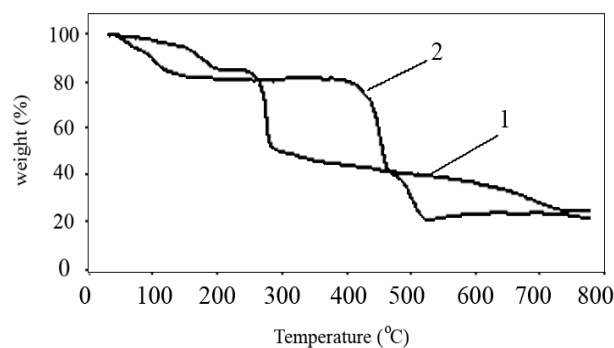
مقادیر پارامترهای رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  آزمون رنگ‌سنجی و نیز طیف انعکاسی کمپلکس‌های سنتز شده به دست آمد. به منظور اندازه‌گیری پارامترهای رنگی با منبع نوری D65 به روش رنگ‌سنجی  $L^*a^*b^*$  CIE در جدول ۳ آورده شده است. در این روش  $L^*$  محور روشنایی از سیاه (۰) تا سفید (۱۰۰)،  $a^*$  محور سبز (-) قرمز (+) و  $b^*$  محور آبی (-) زرد (+) است. نتایج نشان می‌دهد کمپلکس (۱) دارای روشنایی بیشتری از کمپلکس (۲) می‌باشد. در کمپلکس (۱) مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  منفی بوده در حالی که در کمپلکس (۲) مقدار مثبت  $a^*$  و مقدار منفی  $b^*$  دارد. همچنین طیف انعکاسی کمپلکس‌ها در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده محدوده رنگ آبی برای کمپلکس (۱) و رنگ بنفش برای کمپلکس (۲) است.

جدول ۳: پارامترهای رنگی کمپلکس (۱)،  $[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$ ، و کمپلکس (۲)،  $Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$ .

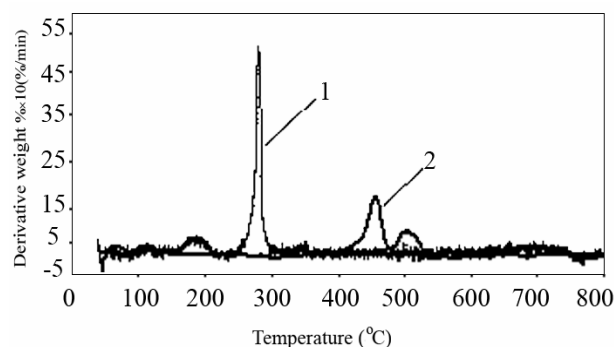
L*	a*	b*	ترکیب
+۶۶,۴۱	-۱۲,۶۸	-۲۴,۶۰	$[Cu(pydc)(H_2O)_2]_n$
+۴۰,۱۲	+۱۸,۴۳	-۲۲,۸۱	$Co(H_2O)_5[Co(2,6-pydc)_2]$

### ۴- نتیجه‌گیری

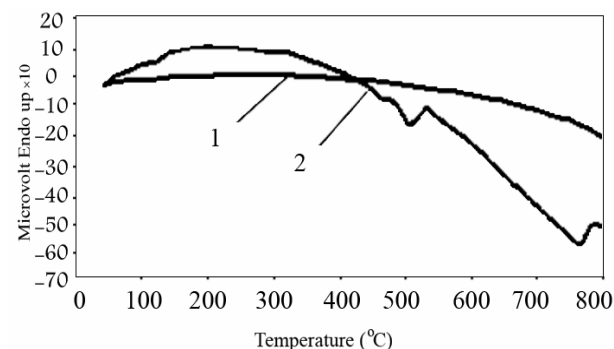
در این مقاله، روش جدید سنتز کمپلکس‌های رنگی از مس (II) و کبالت (II) با لیگاند دی‌پیکولینیک اسید با استفاده از اسید آمینه L-لیزین گزارش شد. شناسایی و مطالعات ساختاری و رنگ‌سنجی کمپلکس‌های فلزی سنتز شده با کمک تکنیک‌های پراش پرتو X تک بلور، آنالیز عنصری، طیف‌بینی‌های IR و UV-Vis، آزمون رنگ‌سنجی،



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴: منحنی‌های TGA (الف)، DTG (ب) و DTA (ج) کمپلکس‌های (۱) و (۲).

ترکیب باقی‌مانده در دماهای بالاتر از  $295^\circ C$  به شکل پایدار و بدون تغییر وزن باقی می‌ماند. در کمپلکس (۲)، اولین کاهش وزن طی فرآیند گرمایش در دمای  $140^\circ C$  رخ می‌دهد. این کاهش وزن ناشی از خارج شدن مولکول‌های آب کوئوردینه شده است. ترکیب آب از دست داده شده تا دمای  $400^\circ C$  پایدار است و در این دما مرحله دوم تجزیه حرارتی که باز هم فرآیند گرمایش است با از دست دادن مولکول‌های لیگاند دی‌پیکولینات شروع می‌شود. ترکیب باقی‌مانده در دماهای بالاتر از  $530^\circ C$  به شکل پایدار و بدون تغییر وزن باقی می‌ماند [۱۸].

راحتی از طریق پل زدن گروه‌های کربوکسیل بین یون‌های فلزی ساختارهای آروماتیک چندبعدی را ایجاد کند که پیوندهای هیدروژنی در تشکیل و پایداری این ساختارها نقش بسیار مهمی دارند.

### تشکر و قدردانی

این پروژه از محل اعتبار پژوهش و نوآوری بنیاد ملی نخبگان به پژوهشگران نخبه انجام شده است و از حمایت بنیاد ملی نخبگان تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از پشتیبانی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ نیز قدردانی می‌شود.

طیف‌بینی انعکاسی و آنالیز حرارتی انجام شد. اسید آمینه L- لیزین به دلیل وجود گروه‌های عاملی مناسب می‌تواند باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی و نیز تنظیم pH محیط واکنش برای کوئوردینه شدن آنیون  $\text{pydc}^{2-}$  به یون‌های فلزی به منظور سنتز ساختارهای چند بعدی کمپلکس‌ها شود. کمپلکس‌های سنتز شده دارای انحلال پذیری بالا در آب و حلال‌های قطبی که ناشی از گروه‌های عاملی کربوکسیلات و بار کل کمپلکس‌ها است، می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از اسید آمینه L- لیزین مانع از تشکیل کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای می‌شود چرا که در چنین شرایطی لیگاند آنیونی دی‌پیکولینات می‌تواند به

### ۵- مراجع

1. K. Y. Choi, H. Ryu, Y. M. Lim, N. D. Sung, U. S. Shin, M. Suh, Self-assembly of one-dimensional coordination polymer from nickel(II) macrocyclic complex and 2,6-pyridinedicarboxylate ligand. *Inorg. Chem. Comm.* 6(2003), 412-415.
2. S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj, Metal-organic framework structures of Cu(II) with pyridine-2,6-dicarboxylate and different spacers: Identification of a metal bound acyclic water tetramer. *Cryst. Eng. Comm.* 6(2004), 250-256.
3. Y. Y. Xu, J. G. Lin, J. Yao, S. Gao, H. Z. Zhu, Q. J. Meng, Preparation, crystal structure and properties of two novel metal-organic frameworks assembled from pyridine-3,5-dicarboxylic acid N-oxide. *Inorg. Chem. Comm.* 11(2008), 1422-1425.
4. A. T. Colak, F. Colak, O. Z. Yesilel, O. Buyukungor, Synthesis, spectroscopic, thermal, voltammetric studies and biological activity of crystalline complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 8-hydroxyquinoline. *J. Mol. Struct.* 936(2009), 67-74.
5. J. R. H. Xie, V. H. Smith Jr, R. E. Allen, Spectroscopic properties of dipicolinic acid and its dianion. *Chem. Phys.* 322(2006), 254-268.
6. M. V. Kirillova, M. F. C. G. Da Silva, A. M. Kirillov, J. J. R. F. Da Silva, A. J. L. Pombeiro, 3D hydrogen bonded heteronuclear  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  aqua complexes derived from dipicolinic acid. *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 506-512.
7. Z. Vargova, V. Zeleak, I. Cisaova, K. Gyoryova, Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acids with their crystal structures. *Thermochim. Acta.* 423(2004), 149-157.
8. D. C. Crans, A. M. Trujillo, S. Bonetti, C. D. Rithner, B. Baruah, N. E. Levinger, Penetration of negatively charged lipid interfaces by the doubly deprotonated dipicolinate. *J. Org. Chem.* 73(2008), 9633-9640.
9. I. Ucar, A. Bulut, A. Karadag, C. Kazak, Cobalt dipicolinate complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies. *J. Mol. Struct.* 837(2007), 38-42.
10. H. Park, A. J. Lough, J. C. Kim, M. H. Jeong, Y. S. Kang, Different coordination modes of Hdipic and dipic ligands to nickel(II) ions in a same environment (dipic = 2,6 pyridinedicarboxylate, dipicolinate). *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 2819-2823.
11. A. K. Singh, R. Mukherjee, Synthesis and crystal structure of a copper(II) complex of deprotonated N,N'-bis(2-pyridinecarboxamide)-2,2'-biphenyl: Comparative redox study of CuN4 pyridine amide complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 3456-3461.
12. L. Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, M. E. Godzala, L. D. Austin, G. R. Willsky, Cobalt(II) and Cobalt(III) dipicolinate complexes: Solid state, solution, and in vivo insulin-like properties. *Inorg. Chem.* 41(2002), 4859-4871.
13. C. Xie, Z. Zhang, X. Wang, X. Liu, G. Shen, R. Wang, D. Shen, The synthesis and structure of a novel 1D copper(II) weak coordination polymer with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *J. Coord. Chem.* 57(2004), 1173-1178.
14. L. Ying, Z. Xian-Xi, D. Jian-Min, W. Da-Qi, L. Da-Cheng, Z. Shu-Guang, Synthesis and crystal structure of a novel zinc complex  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{HDPA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Chinese J. Struct. Chem.* 25(2006), 95-99.
15. L. Yu-Cang, H. Mao-Chun, C. Rong, W. Jia-Bao, Hydrothermal synthesis and structure characterization of compound  $\text{Zn}(\text{Hpydc})_2(\text{H}_2\text{O})$  (pydc=pyridine-2,5-dicarboxylate). *Chinese J. Struct. Chem.* 20(2001), 455-458.
16. E. Altin, R. Kirchmaier, A. Lentz, Crystal structure of (2-aminopyrimidine)-(pyridine 2,6-dicarboxylato)-copper(II) trihydrate,  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Z. Kristallogr. NCS.* 219(2004), 35-36.
17. X. Hu, Y. Li, Y. Wang, W. Du, J. Guo, Synthesis, spectroscopic properties, and structures of copper(II) and manganese(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline. *J. Coord. Chem.* 62(2009), 3438-3445.
18. H. Park, A. J. Lough, J. C. Kim, M. H. Jeong, Y. S. Kang, Different coordination modes of Hdipic and dipic ligands to nickel(II) ions in a same environment (dipic = 2,6 pyridinedicarboxylate, dipicolinate). *Inorg. Chim. Acta.* 360(2007), 2819-2823.