



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Synthesis and Characterization of Silver(I) Complex Containing 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxide: Thermal and Photoluminescence Properties and Applications

Badri Z. Momeni^{a,*}, Shaghayegh Zolghadri^a, Reza Fallahpour^b

^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

^b Department of Chemistry, University of Basel, St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel, Switzerland

PAPER INFO

Article history:

Received: 16/Jul/2025

Revised: 14/Oct/2025

Accepted: 19/Nov/2025

Keywords:

Silver(I),
Terpyridine,
NMR,
Photoluminescence
properties,
Chemosensor.

ABSTRACT

The reaction of silver nitrate with a substituted terpyridine ligand was investigated. The reaction of silver nitrate with 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxide (tpyO₂) in a 1:1 molar ratio resulted in the formation of the silver(I) complex [Ag(tpyO₂)(H₂O)]NO₃·H₂O (**1**). Moreover, the reaction of silver nitrate with 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxide in the presence of KSCN led to the formation of complex [Ag(tpyO₂)(SCN)]·2H₂O (**2**). The products were characterized using IR, elemental analysis, multinuclear NMR spectroscopy, UV-Vis, and fluorescence spectroscopy. Thermal stability analysis of the complexes **1** and **2** revealed that the complexes [Ag(tpyO₂)(H₂O)]NO₃·H₂O and [Ag(tpyO₂)(SCN)]·2H₂O are stable up to 150 °C and 80 °C, respectively. The luminescent properties of the filled-shell d¹⁰ systems are of particular interest and have been the subject of various studies. The photoluminescence spectra for complexes **1** and **2** were recorded in the presence and absence of the specific metal ions. The sensing properties of **1** and **2** towards different metal ions were investigated, indicating that **1** and **2** exhibited more sensitivity towards Cd²⁺ ion than the other metal ions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.37713.2371>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: momeni@kntu.ac.ir

How to cite this article: Momeni, B., Zolghadri, Sh., & Fallahpour, R. (2025). Synthesis and Characterization of Silver(I) Complex Containing 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxide: Thermal and Photoluminescence Properties and Applications. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 81-96. (in Persian)

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های نقره (I) شامل ۲،۲'،۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱"-۱

دی‌اکسید: خواص حرارتی، فوتولومینسانس و کاربرد به عنوان حسگر شیمیایی

بدری زمان مؤمنی^{۱*}، شقایق ذوالقدری^۱، رضا فلاح پور^۲

^۱گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه بازل، سنت یوهان رینگ ۱۹، ۴۰۵۶ بازل، سوئیس

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۴/۲۵ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۲۲ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۲۸	از واکنش نقره نیترات و ۲،۲'،۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱"-دی‌اکسید ($tpyO_2$) با نسبت مولی ۱:۱ کمپلکس نقره (I) (1) $[Ag(tpyO_2)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ تشکیل شد. از طرفی دیگر، از واکنش نقره نیترات با $tpyO_2$ در حضور $KSCN$ کمپلکس (2) $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ تهیه شد. کمپلکس‌های حاصل به وسیله‌ی تجزیه‌عنصری، FTIR، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR شناسایی شدند. بررسی پایداری حرارتی کمپلکس‌های ۱ و ۲ نشان دادند، که کمپلکس ۱ تا دمای $150^\circ C$ و کمپلکس ۲ تا دمای $80^\circ C$ پایداری حرارتی خود را حفظ می‌کنند. خواص فلورسانس کمپلکس‌های ۱ و ۲ در آب و در درجه حرارت اتاق بررسی شد. خواص لومینسانس سیستم‌های d^{10} با پوسته پر شده مورد توجه ویژه‌ای است و موضوع تحقیقات مختلفی بوده است. طیف‌های فوتولومینسانس برای کمپلکس‌های ۱ و ۲ در حضور و غیاب یون‌های فلزی خاص ثبت شدند. خواص حسگری کمپلکس‌های ۱ و ۲ نسبت به یون‌های فلزی مختلف بررسی شد که نشان داد که کمپلکس‌های ۱ و ۲ حساسیت بیشتری نسبت به یون کادمیم نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی:

نقره (I)،

تریپیریدین،

NMR،

خواص فوتولومینسانس،

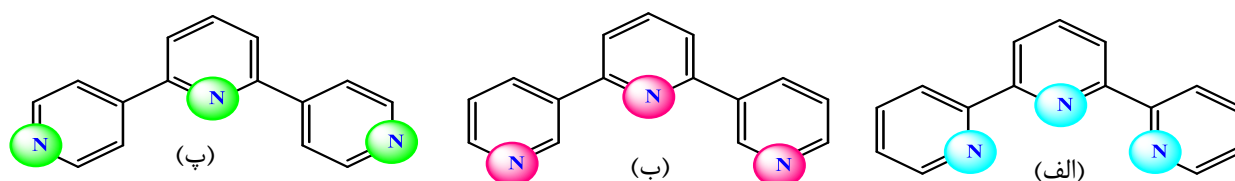
حسگر شیمیایی.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.37713.2371>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

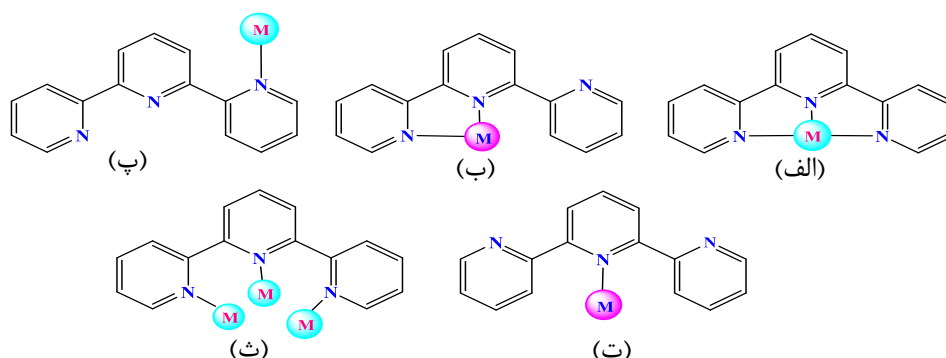
۱- مقدمه

اخیراً لیگاند ناجور هسته ۲،۲'،۶،۶'-تریپیریدین به عنوان یکی از مؤثرترین لیگاندهای نیتروژن‌دار در میان لیگاندهای آروماتیک مختلف توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است [۱]. تریپیریدین‌ها با توانایی کی‌لیت‌شدن به کاتیون‌های فلزی مختلف دارای کاربردهای زیادی از جمله کاتالیزورهای گوناگون، طراحی ساختارهای درشت‌ملکول، داروهای پادسرطان، حسگر شیمیایی هستند [۲-۷]. سه ایزومر متداول لیگاندهای تریپیریدین، که در آنها موقعیت‌های اتم‌های نیتروژن جابه‌جا شده است، به ترتیب به صورت ۲،۲'،۶،۶'-تریپیریدین (الف) و ۲،۲'،۳،۳'-تریپیریدین (ب) و ۲،۲'،۴،۴'-تریپیریدین (پ) در شکل ۱ ارائه شده‌اند [۸].



شکل ۱. ایزومرهای مختلف تریپیریدین (الف) ۲،۲'،۶،۶'-تریپیریدین، (ب) ۲،۲'،۳،۳'-تریپیریدین، (پ) ۲،۲'،۴،۴'-تریپیریدین

تریپیریدین به عنوان یک لیگاند، مزایای منحصر به فردی دارد. این ترکیب حاوی سه گروه نیتروژنی است که امکان کی‌لیت شدن با انواع مختلف کاتیون‌های فلزی را فراهم می‌آورد. سه حلقه پیریدین با کمبود الکترون، تریپیریدین را به یک دهنده قوی سیگما و همچنین پذیرنده‌ای مؤثر برای پیوندهای π تبدیل می‌کنند. افزون بر این، حضور پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۱ با انرژی نسبتاً کم در لیگاند تریپیریدین، زمینه را برای مشارکت آن در فرآیندهای اکسایش-کاهش فراهم می‌سازد [۹]. کمپلکس‌های فلزی مبتنی بر تریپیریدین در سال‌های اخیر به دلیل ساختار منحصر به فرد و ویژگی‌های الکترونیکی ویژه خود، توجه قابل توجهی در زمینه‌های فتوفیزیک، الکتروشیمی و حسگرهای مولکولی به دست آورده‌اند. لیگاند تریپیریدین با اتصال توسط سه اتم نیتروژن به فلز، کمپلکس‌های پایداری تشکیل می‌دهد که انتقال‌های الکترونیکی و خواص فوتوفیزیکی چشمگیری را از خود بروز می‌دهند [۱۰]. مشتقات تریپیریدین از جمله لیگاندهای پرکاربرد در شیمی کوئوردیناسیون به شمار می‌روند. کمپلکس‌های نقره شامل این لیگاندها، فعالیت‌های زیستی قابل توجهی مانند خاصیت ضدباکتریایی و جلوگیری از رشد تومورها را از خود نشان داده‌اند [۱۱-۱۳]. مطالعات اخیر با تمرکز بر سمیت سلولی انتخابی، نشان داده‌اند که این کمپلکس‌ها از طریق تولید بیش از حد گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) درون سلولی و القای قطب‌زدایی غشای میتوکندری، موجب اختلال عملکرد میتوکندری شده و در نهایت مرگ سلولی شدیدی را القا می‌کنند [۱۴-۱۶]. جالب توجه است که برخی کمپلکس‌های تریپیریدین با استفاده از واکنش هگزافلوئوروآنتیمونات نقره و لیگاندهای استخلاف‌دار ۴'-۴-(استخلاف-فنیل)-۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین شامل استخلاف هیدروژن، متیل، متیل سولفونیل، کلر، بروم و ید تهیه شدند [۱۷]. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهند که فعالیت ضدسرطانی این کمپلکس‌ها به‌طور قابل توجهی بالاتر از لیگاندهای آزاد متناظر آنهاست، که این امر بیانگر نقش کلیدی کوئوردینه شدن فلز به لیگاند در افزایش کارایی ضدسرطانی این ترکیبات است [۱۸ و ۱۹]. تریپیریدین‌ها معمولاً به‌عنوان لیگاندهایی مسطح شناخته می‌شوند که در آنها سه اتم نیتروژن به یک یون فلزی متصل می‌شوند. در شکل ۲، سایر الگوهای کوئوردیناسیون لیگاند تریپیریدین که کم‌تر متداولند، به تصویر کشیده شده‌اند. این الگوها شامل حالت سه‌دندانه‌ای (الف)، دودندانه‌ای (ب)، تک‌دندانه‌ای (پ، ت) و همچنین آرایش پل‌زنی (ث) هستند [۲۰].



شکل ۲. انواع کوئوردینه شدن تریپیریدین به فلز

^۱ LUMO

نقره یک ماده کلیدی در عرصه مهندسی مواد در مقیاس نانو به شمار می‌رود که دارای کاربردهای زیادی مانند فوتوکاتالیست و سلول‌های خورشیدی است [۲۱-۲۴]. نقره (I) به‌عنوان یکی از فلزات سکه‌ای، حالت‌های متنوعی از اعداد کوئوردیناسیونی را نشان می‌دهد و در نتیجه، کمپلکس‌های نقره (I) دارای شکل‌های هندسی کوئوردیناسیونی مختلفی هستند [۲۵]. با وجود تنوع ساختاری کمپلکس‌های نقره (I)، تاکنون تنها تعداد محدودی از کمپلکس‌های حاوی لیگاند‌های مخلوط ترپیریدین و فسفین گزارش شده است. برای مثال، کمپلکس نقره (I) با عدد کوئوردیناسیونی پنج از واکنش $[Ag(PPh_3)_2]ClO_4$ و $2,2',6',6''$ -ترپیریدین حاصل شده، دارای ساختار هندسی دوهرمی مثلثی انحراف‌یافته است [۲۶].

تهیه لیگاند $2,2',6',6''$ -ترپیریدین-۱،۱'-دی‌اکسید ($tpyO_2$) برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ گزارش شده است [۲۷]. در مقایسه با لیگاند $2,2',6',6''$ -ترپیریدین-۱،۱'-تری‌اکسید ($tpyO_3$)، لیگاند $tpyO_2$ بیش‌تر در تهیه کمپلکس‌های فلزی به کار رفته است زیرا انتظار می‌رود $tpyO_2$ به عنوان لیگاندی سه‌دندانه با دو حلقه کی‌لیت‌شده شش‌عضوی عمل کند که از حلقه‌های هفت‌عضوی کمپلکس‌های $tpyO_3$ پایدارتر است [۲۸]. رفتار کوئوردیناسیونی و خواص لومینسانس کمپلکس‌های پیریدین-N-اکسید، از جمله $2,2'$ -بی‌پیریدین، $2,2',6',6''$ -ترپیریدین-۱،۱'-دی‌اکسید و $2,2',6',6''$ -ترپیریدین-۱،۱'-تری‌اکسید و همچنین سایر N-اکسیدهای آروماتیک توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. اخیراً، افزایش بازده کوانتومی خواص لومینسانس کمپلکس‌های $Eu(III)$ که شامل گروه پیریدین-N-اکسید هستند نسبت به کمپلکس‌های هم‌خانواده آنها مشاهده شده است [۲۹ و ۳۰].

نتایج آخرین جستجو در پایگاه اطلاعاتی CSD (Cambridge Structural Database) تا سال ۲۰۲۴ نشان می‌دهد که تنها کمپلکس‌های Mn^{2+} ، Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Cu^+ و Eu^{3+} با لیگاند $2,2',6',6''$ -ترپیریدین-۱،۱'-دی‌اکسید گزارش شده است برای مثال، یون Ni^{2+} که از دو طرف به یک اتم نیتروژن از حلقه پیریدین مرکزی و دو اتم اکسیژن از حلقه‌های پیریدین کناری لیگاند $tpyO_2$ متصل شده است، کمپلکس شش کوئوردینه Ni^{2+} را تشکیل می‌دهد [۲۸]. با توجه به ساختار جالب این لیگاند و تنوع در روش‌های مختلف پیوندی آن، انتظار می‌رود کمپلکس‌های متنوعی از این لیگاند تهیه شود. همچنین، اکثر کمپلکس‌های حاصل از این لیگاند با فلزات پارامغناطیس تشکیل شده‌اند؛ در این پژوهش، از نقره برای سنتز کمپلکس‌های فلزی استفاده شده است. نقره (I) با آرایش الکترونی d^{10} از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا دارای هسته‌هایی با اسپین فعال در طیف‌سنجی NMR بوده که به شناسایی کمپلکس‌های آنها کمک می‌کند. در این مقاله برای اولین بار واکنش‌های نقره (I) نیترات با لیگاند ترپیریدین استخلاف‌دار اکسید در حضور آنیون‌های مختلف گزارش و خواص حرارتی و نوری محصولات بررسی می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، دارای خلوص آزمایشگاهی هستند. طیف IR کمپلکس با استفاده از قرص KBr به وسیله دستگاه ABB Bomem FT LA 2000 در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. داده‌های تجزیه عنصری به وسیله دستگاه Thermo Finnigan Flash Ea 1112 ثبت شد. طیف‌های NMR با استفاده از دستگاه Bruker Bio Spin GmbH 400 فراهم شده‌اند. تعیین بیشترین جذب UV-Vis با استفاده از دستگاه PerkinElmer Lambda 2S فراهم شد. طیف فلورسانس با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی لومینسانس PerkinElmer LS55 در درجه حرارت اتاق فراهم شد. عرض عبور نوارهای جذب و نشر (slit) 10 nm و با سرعت 400 nm.min^{-1} انجام گرفت. تجزیه حرارتی با استفاده از دستگاه Rheometric Scientific STA 1500 در هوا با سرعت $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ در محدوده درجه حرارت $25-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ انجام شد. جذب نمونه‌ها در طول موج 570 nm با استفاده از دستگاه خوانش میکروپلیت (Tecan, Austria) اندازه‌گیری شد. رسانندگی محلول 0.100 M کمپلکس‌ها در حلال آب با استفاده از دستگاه CLEAN مدل Co81500 در درجه حرارت $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ثبت شدند.

۲-۲- تهیه کمپلکس $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

محلول $2\text{ }^{\circ}\text{،}2'\text{،}6'\text{،}6''$ -تریپیریدین-۱،۱''-دی‌اکسید (0.22 M ، میلی‌مول، 60 mL گرم) در کلروفرم (10 mL میلی‌لیتر)، به محلول نقره نیترات (0.22 M ، میلی‌مول، 38 mL گرم) در متانول در دمای محیط اضافه شد. سپس محلول واکنش به مدت 24 h در دمای محیط هم زده شد. پس از این مدت جامد کرم رنگی تشکیل شد که با استفاده از سانتریفوژ جداسازی شده و با n -هگزان شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده: 80% . نقطه ذوب: $227-225\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AgN}_4\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 38.24, H, 3.21, N, 11.89. Found: C, 37.90, H, 2.91, N, 12.81.

برخی از داده‌های IR (cm^{-1} , KBr):

3457 (O-H), 3052 (=C-H), 1578 (C=N) (Ag-N), 1512 (N-O) (Ag-O), 1452 (C=C).

داده‌های NMR در حلال $\text{DMSO}-d_6$:

$\delta(^1\text{H})$ 8.80 [d, 2H, $^3J = 8.004\text{ Hz}$, $\text{H}^{\text{B}3',5'}$], 8.43 [m, 2H, $^3J = 4.002\text{ Hz}$, $\text{H}^{\text{A}6,6''}$], 8.25 [m, 2H, $^3J = 8.004\text{ Hz}$, $\text{H}^{\text{A}3,3''}$], 8.13 [t, 1H, $^3J = 5.33\text{ Hz}$, $\text{H}^{\text{B}4'}$], 7.52-7.57 [m, 4H, $^3J = 8.003\text{ Hz}$, $\text{H}^{\text{A}5,5''}$, $\text{H}^{\text{A}4,4''}$].
 $\delta(^{13}\text{C})$ 149.94 ($\text{C}^{\text{B}6',2'}$), 146.33 ($\text{C}^{\text{A}2,2''}$), 140.95 ($\text{C}^{\text{A}6,6''}$), 136.97 ($\text{C}^{\text{B}4'}$), 128.31 ($\text{C}^{\text{A}5,5''}$), 126.96 ($\text{C}^{\text{A}4,4''}$), 126.09 ($\text{C}^{\text{A}3,3''}$), 125.93 ($\text{C}^{\text{B}3',5'}$).

۳-۲- تهیه کمپلکس $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$

محلول ۰.۲۲:۶:۲-تریپیریدین-۱،۱'-دی اکسید (۰.۲۲ میلی مول، ۶۰ میلی گرم) در کلروفرم (۱۰ میلی لیتر)، به محلول نقره نیترات (۰.۲۲ میلی مول، ۳۸ میلی گرم) در متانول (۱۰ میلی لیتر) اضافه شد. سپس محلول KSCN (۰.۲۲ میلی مول، ۲۱ میلی گرم) در متانول (۱۰ میلی لیتر) در دمای محیط به آن اضافه شد. محلول واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. پس از این مدت جامد سفید رنگی تشکیل شد که با سانتریفوژ جداسازی شده و با n -پنتان شستشو داده شد و در هوا خشک شد. بازده: ۷۰٪. نقطه تجزیه: $245^{\circ}C$.

Anal. Calc. (%) for $C_{16}H_{11}AgN_4O_2S \cdot 2H_2O$: C, 41.13, H, 3.24, N, 11.99, S, 6.86. Found: C, 40.62, H, 2.25, N, 11.90, S, 7.55.

برخی از داده‌های IR (cm^{-1} , KBr):

3424 (O-H), 3073 (=C-H), 2356 (R-S=C=N), 1572 (C=N) (Ag-N), 1501 (N-O) (Ag-O), 1457 (C=C), 843 (C-S).

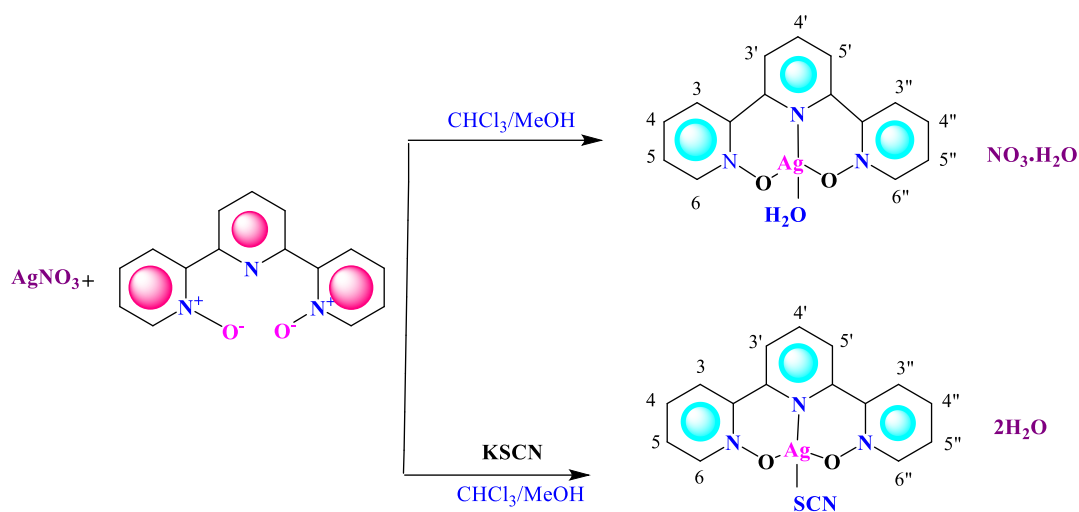
داده‌های NMR در حلال $DMSO-d_6$:

$\delta(^1H)$ 8.79 [d, 2H, $^3J = 8.004Hz$, $H^{B3',5'}$], 8.42 [m, 2H, $^3J = 8.004Hz$, $H^{A6,6''}$], 8.23 [m, 2H, $^3J = 8.004Hz$, $H^{A3,3''}$], 8.11 [t, 1H, $^3J = 8.004Hz$, $H^{B4'}$], 7.52 [m, 4H, $^3J = 8.004Hz$, $H^{A4,4''}$, $H^{A5,5''}$].

۳- بحث و نتیجه گیری

محلولی از ۰.۲۲:۶:۲-تریپیریدین-۱،۱'-دی اکسید در کلروفرم به محلولی از نقره نیترات (I) در متانول اضافه شد که کمپلکس $[Ag(tpyO_2)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ تشکیل شد. از طرفی دیگر، از واکنش نقره نیترات با $tpyO_2$ در حضور KSCN کمپلکس (۲) $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ تهیه شد (شمای ۱). شناسایی کمپلکس‌های حاصل به وسیله تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فروسرخ و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR انجام شد. با اندازه‌گیری رسانندگی مولی کمپلکس در محلول می‌توان تعداد یون‌های موجود در محلول را تعیین کرد. بنابراین، ابتدا مقدار ثابت سل (C) با اندازه‌گیری رسانندگی محلولی از KCl (۰.۱ M) محاسبه شد که $2.5 \Omega^{-1} cm^2 \cdot mol^{-1}$ بود. رسانندگی محلول ۰.۱ M کمپلکس اندازه‌گیری شد. سپس، رسانندگی ویژه آن از رابطه $K = (1/C)$ محاسبه شد و در پایان رسانندگی مولی کمپلکس از رابطه $\lambda_M = (1000 \cdot k/M)$ تعیین شد. رسانندگی مولی محلول کمپلکس ۱ در آب، $8 \Omega^{-1} cm^2 \cdot mol^{-1}$ به دست آمد که در گستره محلول‌های الکترولیت است و یونی بودن کمپلکس در محلول را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، کمپلکس ۲ رسانندگی مولی ناچیزی داشت که خنثی بودن کمپلکس در محلول را نشان می‌دهد. با توجه به تمایل نقره (I) برای تشکیل کمپلکس‌هایی با عدد کوئوردیناسیون چهار و در نظر گرفتن لیگاند سه

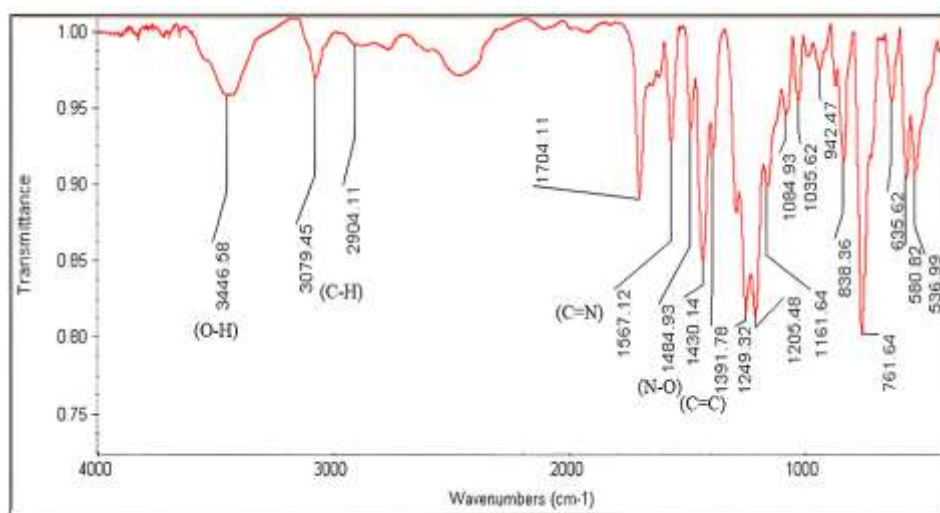
دندانه‌ای تریپیریدین، فقط یکی از مولکول‌های آب کوئوردینه شده است. تلاش برای دستیابی به تک‌بلورهای مناسب برای مطالعات بلورشناسی از کمپلکس‌های ۱ و ۲ موفقیت‌آمیز نبود.



شمای ۱. تهیه کمپلکس‌های ۱ و ۲ همراه با برچسب‌گذاری ۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱''-دی‌اکسید

۳-۱- طیف فروسرخ (FT-IR)

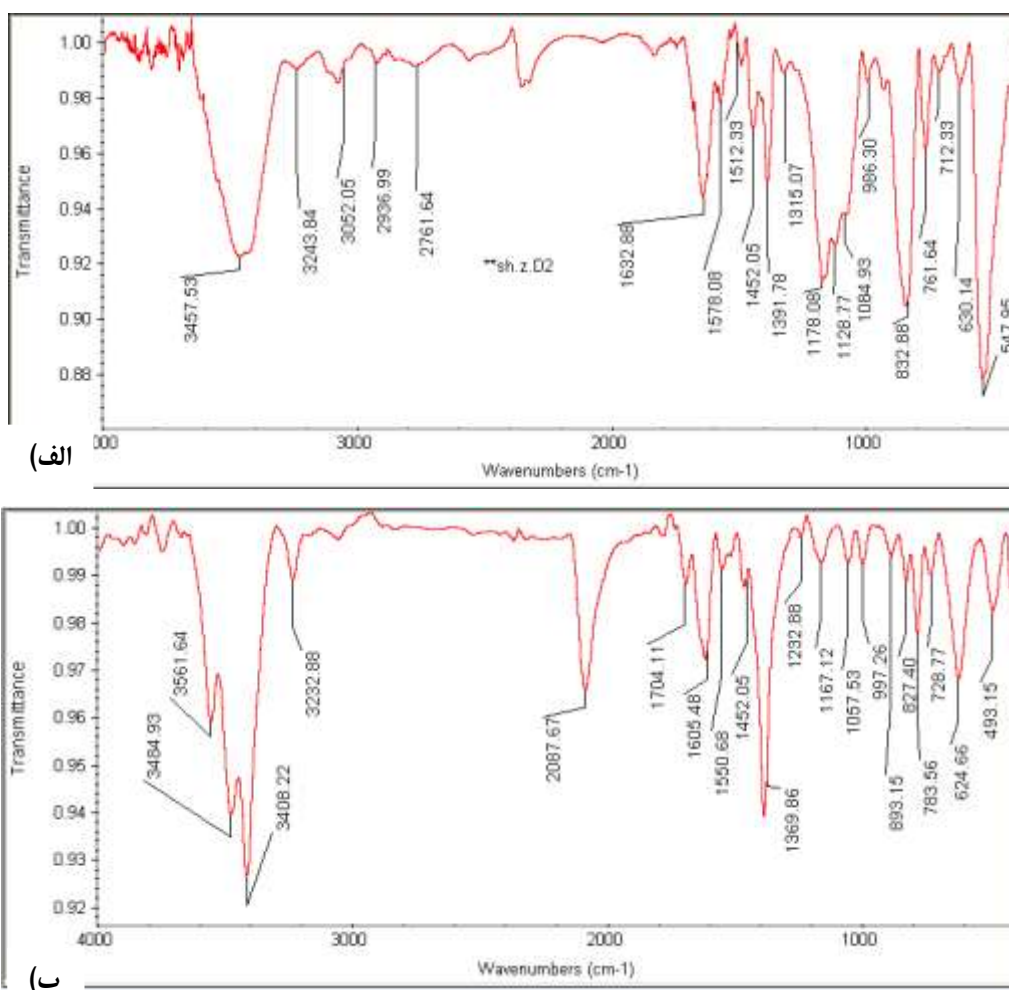
طیف فروسرخ لیگاند ۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱''-دی‌اکسید در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین، طیف فروسرخ کمپلکس‌های ۱ و ۲ در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



شکل ۳. طیف فروسرخ ۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱''-دی‌اکسید

نوارهای جذبی ظاهر شده در کمپلکس‌های ۱ و ۲ به ترتیب، در نواحی 3457 cm^{-1} و 3484 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسی O-H و نوارهای جذبی در 3243 cm^{-1} و 3232 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H حلقه آروماتیک می‌باشند. نوارهای جذبی در کمپلکس‌های ۱ و ۲ به ترتیب در نواحی 1632 cm^{-1} و 1605 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند $\nu(\text{C}=\text{N})$ نسبت داده می‌شود که نسبت به لیگاند آزاد tpyO_2 (1567 cm^{-1}) در انرژی پایین‌تری ظاهر شده است که به

اتصال اتم نیتروژن به یون فلزی Ag(I) نسبت داده می‌شود. افزون بر این، نوارهای جذبی ظاهر شده در کمپلکس‌های ۱ و ۲ به ترتیب در نواحی 1512 cm^{-1} و 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\nu(\text{N-O})$ است که نسبت به لیگاند آزاد tpyO_2 (1484 cm^{-1}) به سمت انرژی پایین‌تری جابه‌جا شده است [۳۱]. از طرفی دیگر، نوار جذبی قوی در ناحیه 2088 cm^{-1} در کمپلکس ۲ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N در گروه تیوسیانات است و نوار جذبی مربوط به فرکانس کششی S-C در گروه ایزوتیوسیانات در ناحیه 783 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۲].

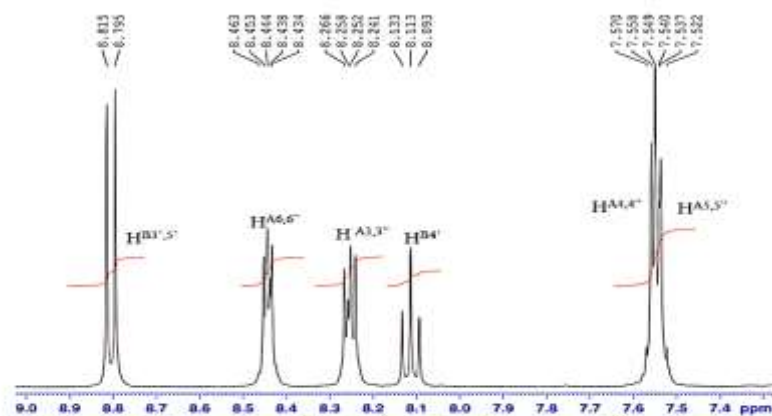


شکل ۴. طیف فروسرخ کمپلکس‌های الف) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۱) و ب) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۲).

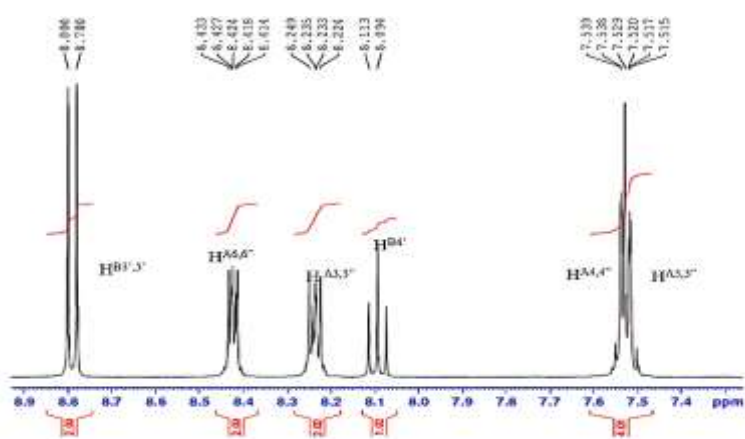
۲-۳- طیف‌سنجی NMR

طیف ^1H NMR کمپلکس‌های ۱ و ۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه داده‌های طیف ^1H NMR در کمپلکس‌های ۱ و ۲ در حلال $\text{DMSO}-d_6$ با لیگاند آزاد tpyO_2 نشان‌دهنده جابه‌جایی برخی مکان‌های شیمیایی هیدروژن‌های tpyO_2 در اثر کوئوردینه شدن به فلز است. در این میان هیدروژن‌های موقعیت‌های "۶، ۶" به دلیل نزدیکی به اتم فلز، تغییر بیشتری در جابه‌جایی شیمیایی نشان می‌دهند. پیک $\text{H}^{A6,6'}$ به ترتیب در کمپلکس‌های ۱ و ۲ با جابه‌جایی شیمیایی در محدوده ppm

۸/۴۴ ppm و ۸/۴۲ ppm در مقایسه با لیگاند آزاد tpyO_2 (۸/۳۷ ppm) به سمت میدان ضعیف‌تر جابه‌جا شده است. پیک $\text{H}^{\text{B}3,5'}$ به ترتیب در کمپلکس‌های ۱ و ۲ به صورت یک دو شاخه تیز در محدوده ۸/۸۰ ppm و ۸/۷۹ ppm در مقایسه با لیگاند آزاد tpyO_2 (۸/۹۵ ppm) به سمت میدان قوی جابه‌جا شده است. چنین جابه‌جایی شیمیایی، در سایر کمپلکس‌های تریپیریدین شامل یون فلزی Ag(I) مشاهده شده است [۳۰].



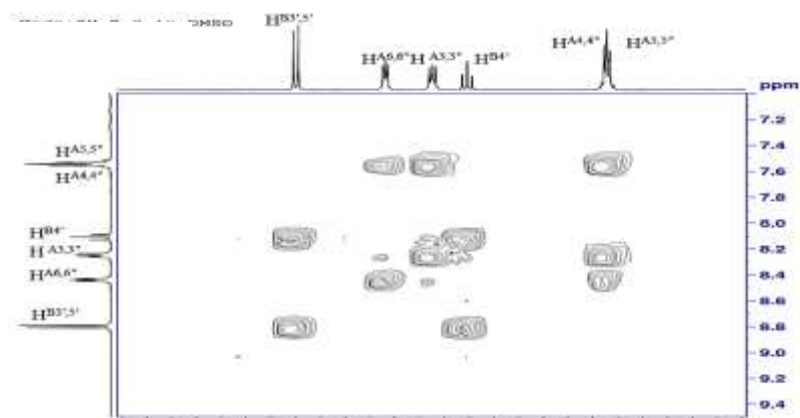
(الف)



(ب)

شکل ۵. طیف ^1H NMR کمپلکس‌های الف (۱ و ۲ در حلال DMSO-d_6 در محدوده آروماتیک).

انتساب تمامی این پیک‌ها از طریق طیف‌سنجی HHCOSY تایید شد (شکل ۶).



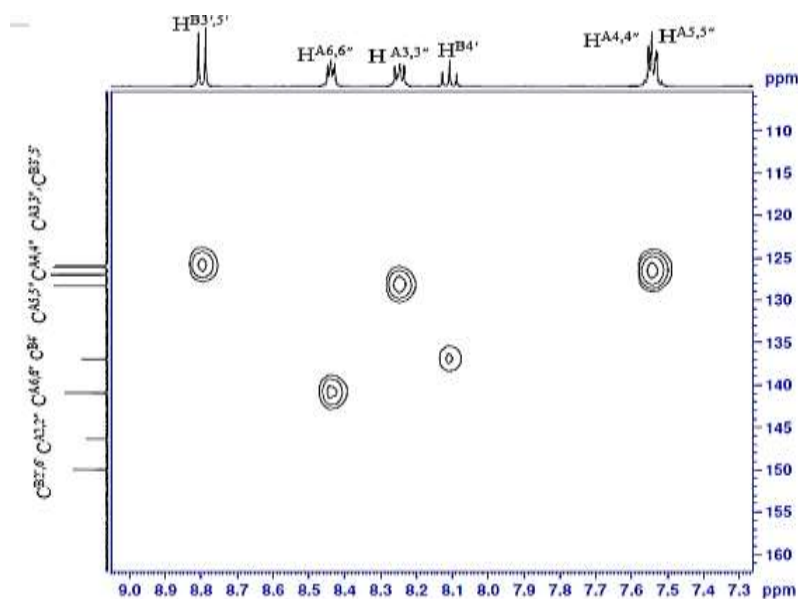
شکل ۶. طیف HHCOSY کمپلکس ۱ در حلال DMSO-d_6

149.34
144.24
142.46
137.95
128.81
126.98
126.29
125.95

$C_{8,2',5'}$, $C_{12,2'}$
 $C_{16,6'}$
 $C_{8,4'}$
 $C_{13,5'}$
 $C_{14,4'}$
 $C_{13,3'}$
 $C_{8,3',5'}$

ppm

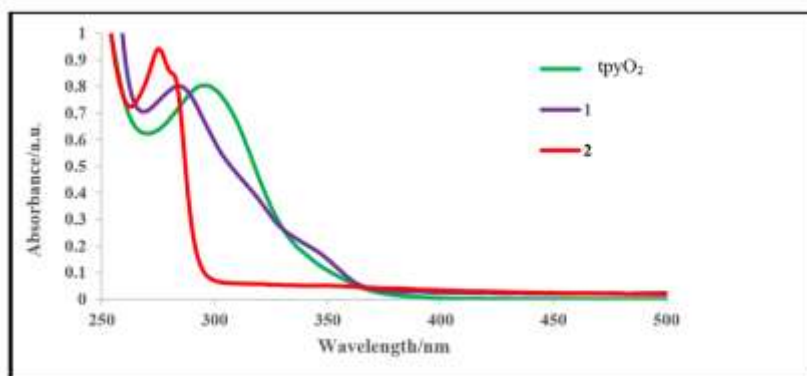
طیف HSQC کمپلکس ۱ در حلال DMSO- d_6 ارتباط بین کربن و هیدروژن‌هایی که مستقیماً به یکدیگر متصل هستند را نمایش می‌دهد. برای مثال، هیدروژن‌های $H^{A4,4"}$ ، $H^{A5,5"}$ و $H^{A3,3"}$ با $H^{B3',5'}$ و $C^{A4,4"}$ ، $C^{A5,5"}$ ، $C^{A3,3"}$ و $C^{B3',5'}$ در ارتباط است و هیدروژن‌های $H^{B4'}$ با $C^{B4'}$ و $H^{A6,6"}$ با $C^{A6,6"}$ در ارتباط است. از طرفی دیگر، $C^{2,2"}$ و $C^{2',6'}$ با هیچ هیدروژنی در ارتباط نیست (شکل ۸).



شکل ۸. طیف HSQC کمیلاکس ۱ در حلال DMSO- d_6

۳-۳- بررسی طیف جذبی

طیف UV-Vis لیگاند آزاد با غلظت 10^{-3} M در کلروفورم نواری در ناحیه $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ نشان می‌دهد. از طرفی دیگر، کمپلکس‌های ۱ و ۲ به ترتیب، نوارهایی در ۲۸۳ و ۲۷۳ نانومتر نشان می‌دهند که ناشی از کوئوردیناسیون به فلز است (شکل ۹).



شکل ۹. طیف جذبی لیگاند tpyO_2 و کمپلکس‌های ۱ و ۲ با غلظت 10^{-3} M در کلروفورم

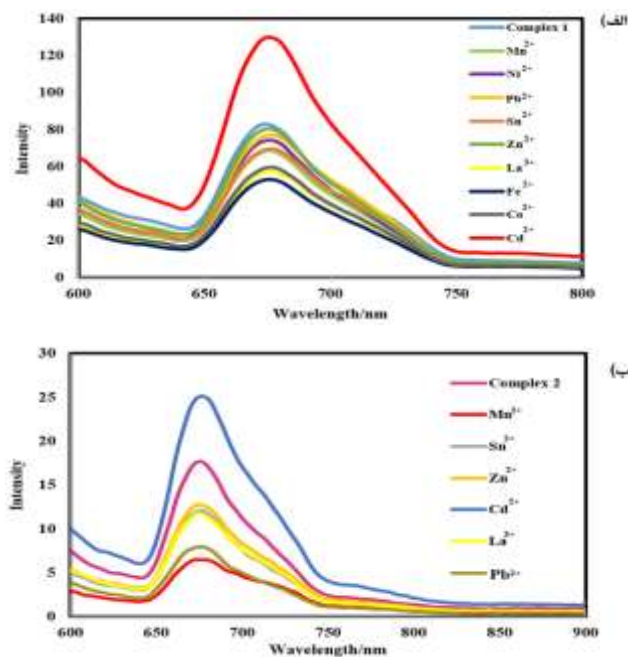
۳-۴- بررسی طیف نشری

طیف نشری محلول آبی کمپلکس‌های (۱) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و (۲) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بررسی شد. با برانگیخته کردن کمپلکس‌ها در طول موج ۲۸۳ nm و ۲۷۳ nm یک نوار نشری پهن در ۶۰۰ nm مشاهده شد که به انتقال درون لیگاند $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شود. بررسی طیف نشری tpyO_2 در غلظت $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ در آب و دمای اتاق حضور نوار نشری در ناحیه ۳۲۰ nm را با برانگیختگی محلول لیگاند نشان می‌دهد (شکل ۱۰). مقایسه طیف نشری لیگاند و کمپلکس ۱ و ۲ نشان می‌دهد که در کمپلکس، به دلیل حضور فلز، انتقال بار درون مولکولی^۲ (LCT) نسبت به لیگاند آزاد تقویت می‌شود و اختلاف انرژی حالت برانگیخته^۲ و پایه^۴ کم‌تر می‌شود و در نتیجه نشر کمپلکس به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی کم‌تر) جابه‌جا می‌شود و این جابه‌جایی ناشی از کوئوردیناسیون لیگاند به یون فلزی است [۳۳]. بررسی طیف نشری کمپلکس ۱ و ۲ با حضور یون‌های فلزی مختلف مانند Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} و Zn^{2+} و La^{3+} نشان داد که با افزودن هر یک از این فلزات به محلول، طیف نشری کمپلکس‌های ۱ و ۲ نسبت به کادمیم تغییر قابل ملاحظه‌ای دارد (شکل ۱۰).

^۲ LCT

^۳ HOMO

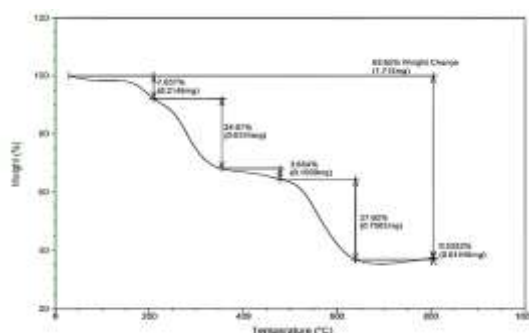
^۴ LUMO



شکل ۱۰. طیف نشری محلول‌های آبی کمپلکس‌های الف) ۱ و ب) ۲ در حضور یون‌های فلزی مختلف با غلظت $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

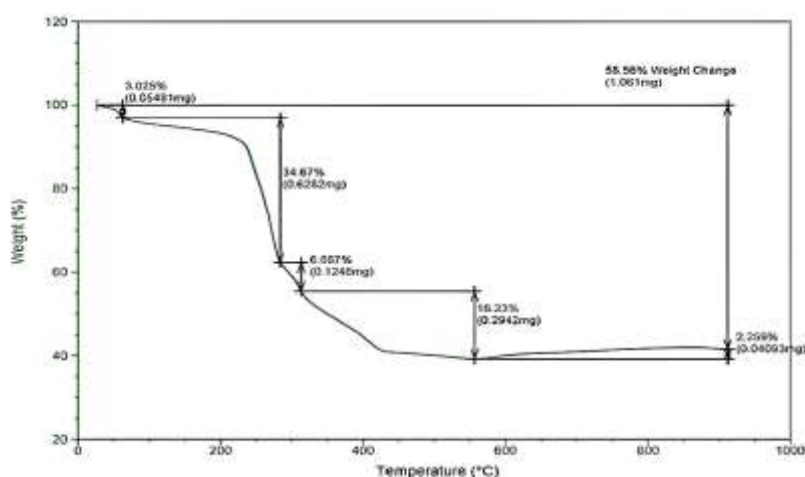
۳-۵- بررسی تجزیه حرارتی

بررسی تجزیه حرارتی کمپلکس (۱) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تا درجه حرارت 800°C با سرعت گرمادهی 10°C درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو هوا انجام گرفت که نمودار آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. کاهش وزن در گستره دمایی $25-150^\circ\text{C}$ را می‌توان به تبخیر مولکول آب در شبکه بلوری نسبت داد که با کاهش وزن 7.83% از جرم نمونه است (مقدار محاسبه شده 7.64%). بعد از حذف آب با حرارت دادن بیشتر، این کمپلکس در سه مرحله تجزیه می‌شود. اولین مرحله، تجزیه حرارتی در دامنه حرارتی $330-150^\circ\text{C}$ است که این مرحله با کاهش وزن 24.07% (مقدار محاسبه شده 22.51%) است که شامل حذف یک حلقه پیریدین همراه با اکسیژن از لیگاند سه‌دندانه‌ای ترپیریدین می‌باشد. دومین مرحله تجزیه حرارتی در دمایی 350°C شروع می‌شود و تا دمایی 500°C ادامه داشت که با کاهش وزن 3.65% (با مقدار محاسبه شده 3.39%) است که منجر به حذف اکسیژن دیگر لیگاند ترپیریدین می‌شود. مرحله آخر تجزیه حرارتی در گستره دمایی $500-630^\circ\text{C}$ با کاهش وزن 27.62% مربوط به تجزیه دو حلقه دیگر از لیگاند ترپیریدین است (با مقدار محاسبه شده 30.40%).



شکل ۱۱. تجزیه حرارتی کمپلکس (۱) $[\text{Ag}(\text{tpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

بررسی تجزیه حرارتی کمپلکس (۲) $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ تا درجه حرارت $800^\circ C$ با سرعت گرمادهی $10^\circ C$ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو هوا انجام گرفت که نمودار آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. اولین کاهش وزن در گستره دمایی $80-25^\circ C$ را می‌توان به تبخیر مولکول آب در شبکه بلوری نسبت داد که با کاهش وزن 3.02% از جرم نمونه همراه بود (مقدار محاسبه شده 3.85%). سپس، با حرارت دادن بیشتر، این کمپلکس در سه مرحله تجزیه شد. اولین مرحله تجزیه حرارتی در دامنه حرارتی $300-80^\circ C$ شروع شد که این مرحله با کاهش وزن 34.67% (مقدار محاسبه شده 33.21%) شامل حذف دو حلقه پیریدین از گروه تریپیریدین است. دومین مرحله تجزیه حرارتی در محدوده دمایی $350-300^\circ C$ با کاهش وزن 6.57% (مقدار محاسبه شده 6.84%) شامل حذف دو اکسیژن لیگاند تریپیریدین است. مرحله آخر تجزیه حرارتی در گستره دمایی $550-350^\circ C$ با کاهش وزن 16.23% مربوط به حذف یک حلقه پیریدین از لیگاند سه‌دندانه‌ای تریپیریدین است (مقدار محاسبه شده 19.28%).



شکل ۱۲. تجزیه حرارتی کمپلکس (۲) $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$.

۴- نتیجه‌گیری

از واکنش نقره نیترات با ۲،۲':۶،۶'-تریپیریدین-۱،۱"-دی‌اکسید ($tpyO_2$) در حضور و یا غیاب KSCN، با نسبت مولی ۱:۱ کمپلکس‌های نقره (I) با عدد کوئودیناسیون چهار و فرمول‌های کلی به ترتیب (۱) $[Ag(tpyO_2)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ و (۲) $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ تهیه شدند. محصولات واکنش با استفاده از تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فروسرخ و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR شناسایی شدند. بررسی پایداری حرارتی کمپلکس $[Ag(tpyO_2)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ و $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ نشان می‌دهد که بخشی از لیگاند تریپیریدین در تجزیه حرارتی از کمپلکس جدا شده که به انرژی بالای تفکیک پیوند فلز-نیتروژن نسبت داده می‌شود. کمپلکس $[Ag(tpyO_2)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ تا دمای $150^\circ C$ و کمپلکس $[Ag(tpyO_2)(SCN)] \cdot 2H_2O$ تا دمای $80^\circ C$ پایداری حرارتی خود را حفظ می‌کنند. بررسی طیف نشری

کمپلکس‌های ۱ و ۲ در حضور یون‌های مختلف از جمله Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} و La^{3+} نشان داد که حساسیت تشخیص این کمپلکس‌ها نسبت به کادمیم بیشتر است.

۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی طرح پژوهشی شماره ۴۵۶۹۶۴ دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی انجام شده است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که مراتب قدردانی و سپاس صمیمانه خود را از دانشگاه اعلام نمایند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Housecroft, C.E., & Constable, E.C. (2020). The terpyridine isomer game: from chelate to coordination network building block. *Chemical Communications*, 56 (74), 10786–10794.
- [2] Manfroni, G., Spingler, B., Prescimone, A., Constable, E. C., & Housecroft, C. E. (2022). Multitopic 3,2':6',3''-terpyridine ligands as 4-connecting nodes in two-dimensional 4, 4-networks. *CrystEngComm*, 24 (40), 7073–7082.
- [3] Chakraborty, S., & Newkome, G. R. (2018). Terpyridine-based metallosupramolecular constructs: tailored monomers to precise 2D-motifs and 3D-metallocages. *Chemical Society Reviews*, 47 (11), 3991–4016.
- [4] Maeda, H., Sakamoto, R., & Nishihara, H. (2017). Interfacial synthesis of electrofunctional coordination nanowires and nanosheets of bis(terpyridine) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 139–149.
- [5] Kannan, S., Maayuri, R., & Shanmugaraju, S. (2023). Terpyridine-4-amino-1,8-naphthalimide chemosensor for discriminative fluorescent sensing of divalent metal cations at ppb level of sensitivity. *Inorganica Chimica Acta*, 550, 121432.
- [6] Alshamrani, M. (2025). Selected metal (Au, Ag, and Cu) complexes of N-heterocyclic ligands as potential anticancer agents: a review. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 25 (11), 729–740.
- [7] Li, A., Turro, C., & Kodanko, J.J. (2018). Ru(II) polypyridyl complexes derived from tetradentate ancillary ligands for effective photocaging. *Accounts of Chemical Research*, 51 (6), 1415–1421.
- [8] Rocco, D., Housecroft, C.E., & Constable, E.C. (2019). Synthesis of terpyridines: simple reactions-what could possibly go wrong?. *Molecules*, 24 (9), 1799.
- [9] Wei, C., He, Y., Shi, X., & Song, Z. (2019). Terpyridine-metal complexes: applications in catalysis and supramolecular chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 385, 1–19.
- [10] Naeem, N., Mughal, E. U., Bozkurt, E., Ahmed, I., Zafar, M. N., Ayub, A. R., Sdiq, A., Alsimaree, A.A., Alsantali, R.I. & Ahmed, S. A. (2025). Unveiling the multifaceted nature of terpyridine-based metal complexes: a synergistic study of their photophysical and electrochemical behavior with computational insights. *RSC Advances*, 15 (14), 10825–10850.

- [11] Gil-Moles, M., Olmos, M. E., Monge, M., Beltrán-Visiedo, M., Marzo, I., López-de-Luzuriaga, J. M., & Concepción Gimeno, M. (2023). Silver-based terpyridine complexes as antitumor agents. *Chemistry–A European Journal*, 29 (37), e202300116.
- [12] Njogu, E. M., Zamisa, S. J., Nyamori, V. O., & Omondi, B. (2025). Silver(I) complexes with quinolyl and pyridyl terpyridines: synthesis, structural evaluation and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1338, 142341.
- [13] Pillay, M. L., Omondi, B., Adeleke, A. A., Jonnalaggada, S., & Mocktar, C. (2024). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of functionalized terpyridine silver(I) complexes. *Results in Chemistry*, 10, 101735.
- [14] Slimani, I., Dridi, K., & Özdemir, I. (2022). and Cytotoxicity Potential Studies. *Carbene*, 95.
- [15] Sidambaram, P., & Colleran, J. (2021). Evaluating the anticancer properties and real-time electrochemical extracellular bio-speciation of bis(1,10-phenanthroline) silver(I) acetate monohydrate in the presence of A549 lung cancer cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 175, 112876.
- [16] Ota, A., Tajima, M., Mori, K., Sugiyama, E., Sato, V. H., & Sato, H. (2021). The selective cytotoxicity of silver thiosulfate, a silver complex, on MCF-7 breast cancer cells through ROS-induced cell death. *Pharmacological Reports*, 73, 847–857.
- [17] Li, J., Wang, Z., Chen, Z., Xue, X., Lin, K., Chen, H., & Ma, Z. (2023). Silver complexes with substituted terpyridines as promising anticancer metallodrugs and their crystal structure, photoluminescence, and DNA interactions. *Dalton Transactions*, 52 (28), 9607–9621.
- [18] Zheng, W., Zheng, Q., Chen, C., & Wang, H. (2024). Multinuclear silver N-heterocyclic carbene complexes provoke potent anticancer activity via mitochondrial dysfunction and cell necrosis induction. *Applied Organometallic Chemistry*, 38 (10), e654.
- [19] Momeni, B. Z., Fathi, N., Biglari, A., & Shahsavari, Z. (2020). Synthesis and spectral characterization of a new binuclear organoplatinum(IV)-tin complex: investigation of cytotoxic effects on the MDA-MB-468 breast cancer and U-87MG glioblastoma cell lines. *Applied Chemistry Today*, 15 (55), 37–52. (in persian)
- [20] Luong, L. M. C., Lowe, C. D., Olmstead, M. M., & Balch, A. L. (2022). Structural studies of binuclear and trinuclear complexes involving silver and gold with bridging 2,2';6',2"-terpyridine ligands. *Polyhedron*, 226, 116051.
- [21] Faraji, M., & Sadeghi, M. M. (2021). AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti electrocatalyst for the electrocatalytic oxidation of glycerol. *Applied Chemistry Today*, 16 (59), 115–124. (in persian)
- [22] Mahdavinia, M., Kiani, G., & Karimzad Ghavidel, A. (2023). Design and fabrication of infrared detector based on polyaniline/silver nanowire nanocomposite. *Applied Chemistry Today*, 18 (67), 149–164. (in persian)

- [23] Teymouri, Z., Naji, L., & Kazemifard, S. (2017). Synthesis and characterization of silver nanowires as a transparent and flexible electrode for application in polymer solar cells. *Applied Chemistry Today*, 12 (42), 223–242. (in persian)
- [24] Mohammadi, E. & Soleimani, E. (2024). Green and facile synthesis of reduced graphene oxide-silver nanocomposite as a visible light plasmonic photocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 19 (72), 9–36.
- [25] Keller, S., Camenzind, T. N., Abraham, J., Prescimone, A., Häussinger, D., Constable, E. C., & Housecroft, C. E. (2018). Self-assembly of heteroleptic dinuclear silver(I) complexes bridged by bis (diphenylphosphino) ethyne. *Dalton Transactions*, 47 (3), 946–957.
- [26] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Ingham, S. L., & Waters, J. M. (1994). Synthesis and structural characterisation of five-co-ordinate copper(I) and silver(I) 2,2':6',2''-terpyridine complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 215–220.
- [27] Thummel, R. P., & Jahng, Y. (1985). N-Oxides of 2,2':6',2''-terpyridine. *The Journal of Organic Chemistry*, 50(19), 3635–3637.
- [28] Ito, K., Nagata, T., & Tanaka, K. (2001). Synthesis and electrochemical properties of transition metal complexes of 2,2':6',2''-terpyridine 1,1''-Dioxide. *Inorganic Chemistry*, 40 (24), 6331–6333.
- [29] Zheng, G., Fan, W., Song, S., Guo, H., & Zhang, H. (2010). Guests inducing p-sulfonatocalix[4]arenes into nanocapsule and layer structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(6), 1457–1463.
- [30] Amoroso, A. J., Burrows, M. W., Haigh, R., Hatcher, M., Jones, M., Kynast, U., & Sendor, D. (2007). The synthesis and characterisation of europium terpyridine-N-oxide complexes. *Dalton Transactions*, (16), 1630–1638.
- [31] Amoroso, A. J., Burrows, M. W., Coles, S. J., Haigh, R., Farley, R. D., Hursthouse, M. B., Jones, M., Abdul Malik, K. M. & Murphy, D. M. (2008). The synthesis and structure of terpyridine-N-oxide complexes of copper(II) perchlorate. *Dalton Transactions*, (4), 506–513.
- [32] Momeni, B. Z., & Doustkhahvajari, F. (2019). Heteroleptic complexes of silver(I) featuring 4'-hydroxy-and 4'-(2-furyl)-2, 2':6', 2''-terpyridine: an easy route for synthesis of silver nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 487, 145–152.
- [33] Goodall, W., & Williams, J. A. G. (2001). A new, highly fluorescent terpyridine which responds to zinc ions with a large red-shift in emission. *Chemical Communications*, (23), 2514–2515.