



Semnan University

# Applied Chemistry Today

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

ISSN: 2981-2437



## Research Article

# The Effect of the Position of the Pyridine Nitrogen Atom in the Tridentate NN'O Schiff Base Ligand on the Type of Coordination Polymer of the Copper(II) Complex: A Crystallographic Study

Kimia Forooghi<sup>a</sup>, Hadi Amiri Rudbari<sup>a,\*</sup>, Reza Azadbakht<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, University of Bu-Ali Sina, Hamedan, Iran

## PAPER INFO

### Article history:

Received: 02/May/2024

Revised: 12/Oct/2024

Accepted: 19/Oct/2024

### Keywords:

Coordination Polymers, Schiff base Compounds, Copper Complex, Halogen, Crystallography.

## ABSTRACT

Coordination polymers (CPs) are synthesized using bridging organic ligands and metal ions, depending on the geometric coordination of the metal, the bridging ligands, and the donor atoms present in these ligands, various one-, two-, or three-dimensional polymeric structures can form. To investigate the effect of the position of the pyridine nitrogen atom in the tridentate NN'O Schiff base ligand on the type of coordination polymers, two copper complexes were prepared. The ligand HL<sup>2</sup> was characterized using IR, NMR, and elemental analysis, while the complexes were analyzed and identified using IR, elemental analysis, and X-ray diffraction techniques. The structural data of the copper complexes indicated that changing the pyridine nitrogen from position 3 to position 4 in the Schiff base ligand altered the structure of the copper complex from two-dimensional to three-dimensional. Analysis of inter- and intramolecular interactions using the NCI program shows that the interactions in both molecules are of the hydrogen bonding, halogen bonding, CH... $\pi$ ,  $\pi$ ... $\pi$  stacking, metal... $\pi$ , and lone-pair... $\pi$  type.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33885.2266>

© 2024 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: [h.a.rudbari@sci.ui.ac.ir](mailto:h.a.rudbari@sci.ui.ac.ir)

**How to cite this article:** Amiri Rudbari, H., Forooghi, K., & Azadbakht, R. (2024). The Effect of the Position of the Pyridine Nitrogen Atom in the Tridentate NN'O Schiff Base Ligand on the Type of Coordination Polymer of the Copper (II) Complex: A Crystallographic Study. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 283-304. (in Persian)

## تأثیر موقعیت اتم نیتروژن پیریدینی در لیگاند بازشیف سه دندانه NN'O بر نوع پلیمر

## کوئوردیناسیونی کمپلکس مس (II): یک بررسی بلورشناسی

کیما فروغی<sup>۱</sup>، هادی امیری رودباری<sup>۱\*</sup>، رضا آزادبخت<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup>گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران<sup>۲</sup>گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۱۳	<p>پلیمرهای کوئوردیناسیونی (CPS) با استفاده از لیگاندهای آلی پل ساز و یون‌های فلزی تهیه می‌شوند که با توجه به شکل هندسی کوئوردیناسی فلز، لیگاندهای پل ساز و اتم‌های دهنده موجود در این لیگاندها، تشکیل ساختارهای پلیمری مختلف یک‌بعدی، دوبعدی یا شبکه‌ای پلیمری سه‌بعدی امکان پذیر است. به منظور بررسی تأثیر موقعیت اتم نیتروژن پیریدینی در لیگاند بازشیف سه دندانه NN'O بر نوع پلیمرهای کوئوردیناسیونی، دو کمپلکس مس تهیه شد. لیگاند <math>HL^2</math> با تکنیک‌های <math>NMR</math> IR و آنالیز عنصری، و کمپلکس‌ها نیز با تکنیک‌های IR، آنالیز عنصری و پراش پرتو ایکس مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. داده‌های ساختاری کمپلکس‌های مس نشان داد که با تغییر اتم نیتروژن پیریدینی از موقعیت ۳ به ۴ در لیگاند بازشیف، ساختار کمپلکس مس از حالت دو بعدی به سه بعدی تغییر می‌یابد. بررسی برهمکنش‌های بین‌مولکولی و درون‌مولکولی با برنامه‌ی NCI نشان می‌دهد که برهمکنش‌ها در دو مولکول از نوع پیوند هیدروژنی، پیوند هالوژنی، <math>CH \dots \pi</math>، انباشتگی <math>\pi \dots \pi</math> فلز <math>\dots \pi</math> و جفت الکترون غیر پیوندی <math>\pi \dots \pi</math> است.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۱	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۸	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
پلیمرهای کوئوردیناسیونی، ترکیبات باز شیف، کمپلکس مس، هالوژن، بلورشناسی.	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2024.33885.2266">https://doi.org/10.22075/chem.2024.33885.2266</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

پلیمرهای کوئوردیناسیونی (CPS)، دسته‌ای از مواد بلورین تشکیل شده از لیگاندهای آلی و یون‌های فلزی یا کلاسترها هستند که توجه و تحقیقات بسیاری را از سوی محققان به خود جلب کرده‌اند [1]. با توجه به توپولوژی چشمگیر و متنوع CPها، ساختارهای قابل کنترل، مساحت سطح بالا و تخلخل به خوبی حفظ شده، از آن‌ها به طور گسترده در زمینه‌های متعددی مانند کاتالیز [۴]، باتری‌ها [۵]، حسگر لومینسانس [۶]، ذخیره سازی و جدا سازی گاز [۷]، دارو رسانی [۸]، ذخیره سازی و تبدیل انرژی [۹] و غیره استفاده شده است. در دهه‌های گذشته، طراحی و تهیه شبکه‌های کوئوردیناسیونی پلیمری به برجسته‌ترین و میان رشته‌ای‌ترین شاخه تحقیقات معدنی در زمینه شیمی سوپرامولکولی (فرامولکولی) تبدیل شده است [۱۰]. تا حدی می‌توان گفت که علاقه اصلی در این زمینه، چشم انداز تولید مواد با خواص فیزیکی و شیمیایی مفید با توجه به کاربردهای بالقوه برای شناسایی مولکولی، شیمی میزبان-میهمان، کاتالیز، و دستگاه‌های نوری و مغناطیسی است [۱۵]. با این حال، از آنجایی که این ویژگی‌های دلخواه و خاص به طور قابل توجهی به توپولوژی شبکه کوئوردیناسیونی وابسته هستند،

تلاش‌های زیادی به جنبه‌های ساختاری بنیادی به منظور درک و کنترل عوامل متعددی که بر خودآرایی معماری‌های فرامولکولی تأثیر می‌گذارند اختصاص داده شده است [۳۷-۲۷].

بازهای شیف که به نام‌های ایمین یا آزومتین نیز شناخته می‌شوند، یک آنالوگ نیتروژن از یک آلدهید یا کتون هستند که در آن گروه کربونیل با گروه آزومتین یا ایمین جایگزین می‌شود [۳۸]. این ترکیبات در زمینه شیمی کوئوردیناسیون، به ویژه در توسعه‌ی کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف مهم هستند [۳۹]. ترکیباتی که به آن‌ها اشاره شد، طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله خواص ضد باکتریایی، ضد قارچی، ضد مالاریا، ضد سل، ضد ویروسی، ضد التهابی و ضد تب را در انواع ترکیبات طبیعی و مصنوعی از خود نشان می‌دهند [۴۰]. یکی از موفق‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در شیمی کوئوردیناسیون ساخت پلیمرهای کوئوردیناسیونی یک، دو یا سه بعدی است که کاربرد وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله شیمی دارویی، کاتالیزور و مواد دارد [۴۱-۴۲]. ساختار لیگاند نقشی کلیدی در طراحی منطقی پلیمرهای کوئوردیناسیونی چند بعدی با استفاده از برهمکنش‌های غیر کووالانسی بی‌شمار، که عمدتاً شامل پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  می‌شوند، ایفا می‌کند [۴۳-۴۴]. در میان لیگاندها، بازهای شیف به دلیل داشتن توانایی در تشکیل کی‌لیت‌های چند دندانه‌ای و افزایش خواص بیولوژیکی، برای طراحی پلیمرهای کوئوردیناسیونی، مارپیچ‌های دوتایی و مارپیچ‌های سه‌گانه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۴۵]. در این میان، کمپلکس‌های مس (II) به دلیل اینکه قادرند خواص زیستی جالبی مانند برهمکنش‌های DNA، پروتئین و آنزیم را نشان دهند، مورد توجه زیاد قرار گرفته‌اند [۴۶۰-۴۹۰]. به همین دلیل بازهای شیف و کمپلکس‌های مس (II) آن‌ها از جمله موضوعات تحقیقاتی جذاب به شمار می‌آیند که اطلاعات جدیدی را در مورد نو ترکیب‌های ایجاد شده در اختیار ما قرار می‌دهد. در پرتو اطلاعات فوق، در این جا به بررسی تأثیر موقعیت اتم نیتروژن پیریدینی موجود در بازهای شیف سه دندانه NN'O بر روی ابعاد و خصوصیات کمپلکس‌های پلیمری کوئوردیناسیونی مس (II) با دید بلورشناسی پرداخته‌ایم.

## ۲- بخش تجربی

مواد و حلال‌های مورد نیاز واکنش‌ها در این پژوهش از شرکت‌های مرک<sup>۱</sup> و سیگما آلدریچ<sup>۲</sup> با درصد خلوص بالا تهیه شده‌اند. طیف‌های FT-IR با استفاده از قرص‌های پتا سیم برمید، در یک طیف سنج FT/IR-6300، JASCO ثبت شدند. طیف‌های <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR نیز در حلال کلروفرم دوتره و با طیف‌سنج Bruker Avance III 400 ثبت شدند. برای رسم نمودارهای NCI از برنامه‌ی VMD، نسخه‌ی 1.9.4A51 OpenGL Display استفاده شد.

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Sigma-Aldrich

داده‌های پراش پرتو ایکس تک‌بلور  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  در  $295(2) \text{ K}$  بر روی پراش‌سنج Ruby, Oxford Diffraction Xcalibur Gemini Ultra، با استفاده از یک منبع پرتو ایکس تک طول موج (تابش  $\text{Mo K}\alpha: \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) جمع‌آوری شدند. برای تک‌بلور  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  داده‌های پراش پرتو ایکس در  $160(1) \text{ K}$  بر روی پراش‌سنج Rigaku OD XtaLAB Synergy Pilatus 200K, Dualflex با استفاده از یک منبع پرتو ایکس تک طول موج (تابش  $\text{Cu K}\alpha: \lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) از یک لوله‌ی پرتو ایکس مهر و موم شده با فوکوس میکرو و خنک‌کننده‌ی نیتروژن مایع آکسفورد Cryostream، جمع‌آوری شدند. پیش‌آزمایش، جمع‌آوری داده‌ها، کاهش داده‌ها و تصحیح جذب تحلیلی با مجموعه برنامه‌ی CrysAlisPro انجام شد [00]. با استفاده از Olex2 [0]، ساختار با برنامه‌ی حل ساختار مولکول کوچک SHELXT [0] حل شد و با بسته‌ی برنامه‌ی SHLXL2018/3 [0] با کمینه‌سازی حداقل مربعات ماتریس کامل در  $F^2$  پالایش شد. از PLATON [0] برای بررسی نتیجه‌ی آنالیز پرتو ایکس استفاده شد. برای جزئیات بیشتر در مورد پارامترهای جمع‌آوری داده و اصلاح، به فایل CIF مراجعه کنید.

## ۲-۱- روش تهیه‌ی لیگاند $\text{HL}^1$

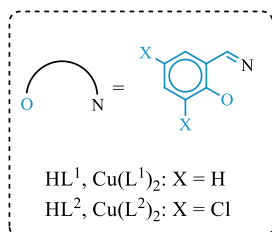
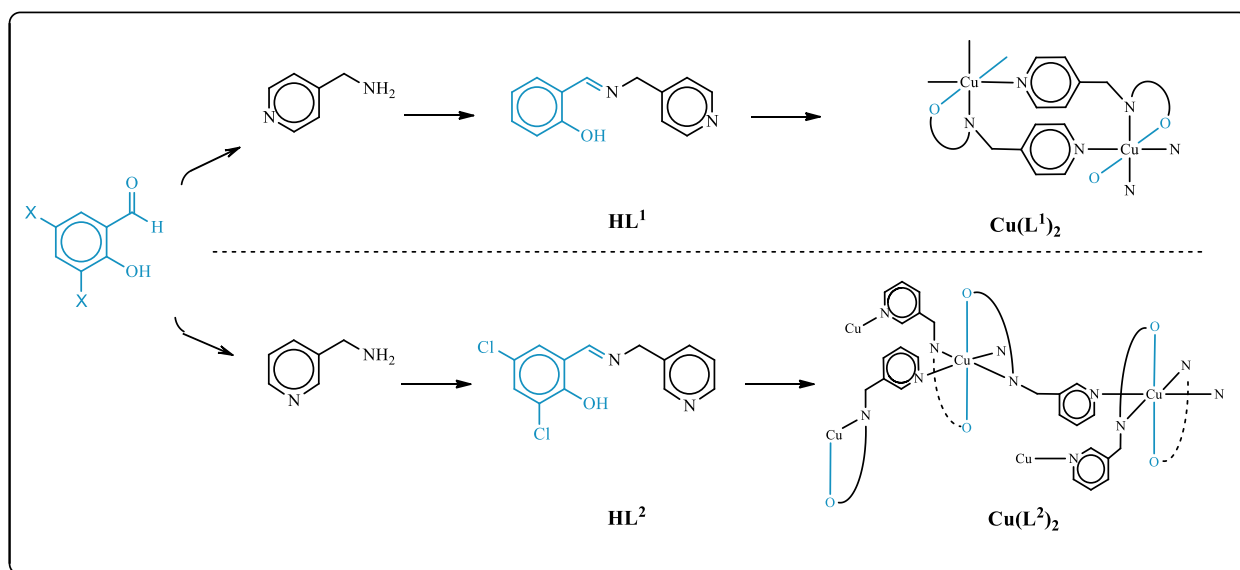
در ابتدا به ۱ میلی‌مول از ۵،۳-دی‌کلرو سالیسیل‌آلدهید حدود ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. سپس ۱ میلی‌مول ۳-پیکولیل آمین که در ۱ میلی‌لیتر آب حل شده بود به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. بلافاصله رنگ محلول به رنگ زرد تغییر یافت. علی‌رغم تلاش‌های زیاد، قادر به تهیه‌ی لیگاند خالص به صورت پودر جامد نشدیم؛ به همین منظور، از محلول متانولی لیگاند برای مراحل بعدی آزمایش به صورت تمپلیت استفاده شد.

## ۲-۲- روش تهیه‌ی لیگاند $\text{HL}^2$

در ابتدا به ۱ میلی‌مول از سالیسیل‌آلدهید به حدود ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. سپس ۱/۲ میلی‌مول ۴-پیکولیل آمین که در ۱ میلی‌لیتر آب حل شده بود به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. بلافاصله رنگ محلول به رنگ زرد تغییر یافت و کم‌کم رسوب زرد برای پدیدار برای گردید. پس از دو ساعت هم خوردن، رسوب حاصله با استفاده از کاغذ صافی صاف شد؛ پس از آن با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شسته شد و در دمای محیط خشک گردید. هم‌چنین علی‌رغم امکان تهیه‌ی این لیگاندها در حلال‌های دیگر هم‌چون متانول و اتانول، از آب دیونیزه به عنوان یک حلال سبز استفاده گردید. استفاده از نسبت مولی ۱:۱/۲، آمین: آلدهید برای پیشرفت کامل واکنش بوده که میزان آمین اضافی در مرحله شستشو با آب دیونیزه از محیط خارج می‌شود. شکل ۱ لیگاندهای تهیه شده و نام‌گذاری آن‌ها را نشان می‌دهد. لیگاندهای بدست‌آمده با روش‌های طیف‌سنجی  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  شناسایی و بررسی شدند.

۳-۲- روش تهیهی کمپلکس‌ها  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  و  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ 

به ۲ میلی‌مول از لیگاند بازشیف مورد نظر محلول در ۱۰ میلی لیتر متانول به صورت قطره قطره ۱ میلی‌مول از نمک فلزی  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  محلول در ۲ میلی لیتر متانول اضافه شد. تغییر رنگ محلول از زرد به سبز مشاهده شد و به سرعت رسوب سبز رنگ تشکیل شد. مخلوط حاصل به مدت ده ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. سپس رسوب حاصل با کاغذ صافی صاف شد و با متانول سرد شسته شد. شکل ۱ طرح و نمای کلی کمپلکس‌های تهیه شده و نامگذاری آن‌ها را نشان می‌دهد. این کمپلکس‌ها با داده‌های حاصل از روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و بلورنگاری پرتو ایکس مطالعه و بررسی شدند.



شکل ۱. طرح کلی تهیه و نام‌گذاری لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های  $\text{Cu}^{2+}$  حاصل از آن‌ها

## ۴-۲- داده‌های طیفی برخی از فرآورده‌ها

**$\text{HL}^2$ :** Yellow solid, Yield [%]: 92; melting point: 105-111° C. Analytical Calculations: C: 55.54, H: 3.59, N: 9.96%. Found: C: 55.78, H: 3.22, N: 9.61%. Selected FTIR data (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1633 (s, C=N), 3432 (w, O-H), 1453 (s, C-N), 2886 (m, C-H).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 14.0 (s, 1H), 8.67 – 8.57 (m, 2H), 8.4 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.7 (dt,  $J = 7.8, 2.1$  Hz, 1H), 7.4 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.3 (ddd,  $J = 7.7, 4.8, 0.8$  Hz, 1H), 7.2 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 4.9 (s, 2H).;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 164.7, 156.0, 149.3, 149.2, 135.48, 132.8, 132.5, 129.2, 123.8, 123.2, 122.8, 119.6, 60.2.

**$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ :** Pine Green solid, Yield [%]: 70; melting point: 134-178° C. Analytical Calculations: C: 64.25,

H: 4.56, N: 11.53%. Found: C: 63.87, H: 5.06, N: 12.14%. Selected FTIR data (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1617 (s, C=N), 1443 (s, C-N).

$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ : Lime green solid, Yield [%]: 90; melting point: 201-202° C. Analytical Calculations: C: 50.06, H: 2.91, N: 8.98%. Found: C: 49.83, H: 3.05, N: 8.79%. Selected FTIR data (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1623 (s, C=N), 1449 (s, C-N).

جدول ۱. برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی در  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  و  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ .

	d(D-H)/Å	d(H...A)/Å	d(D...A)/Å	D-H-A/°
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$				
C8-H8B...O1 <sup>a</sup>	0.970	2.326	2.976	123.74
C11-H11...O1 <sup>b</sup>	0.930	2.677	3.281	123.32
C13-H13...N1 <sup>b</sup>	0.930	2.582	2.883	99.30
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$				
C23-H23...Cl3 <sup>c</sup>	0.950	2.934	3.650	133.17
C23-H23...O2 <sup>c</sup>	0.950	2.689	3.378	129.93
C21-H21B...O2 <sup>c</sup>	0.990	2.276	2.886	118.79
C3-H3...Cl4 <sup>d</sup>	0.950	2.928	3.540	123.30

<sup>a</sup> X,Y,Z; <sup>b</sup> 2-X,1-Y,2-Z; <sup>c</sup> 2-X,1-Y,1-Z; <sup>d</sup> -1+X,Y,Z

جدول ۲. داده‌های بلورنگاری کمپلکس‌های  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  و  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ .

	$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$	$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$
Empirical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cu}_{0.5}\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{CuN}_4\text{O}_2$
Formula weight	243.01	623.78
Temperature (K)	295(2)	160(1)
Wavelength (Å)	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P-1$
Unit cell dimensions	$a$ (Å)	9.0271(4)
	$b$ (Å)	14.6010(5)
	$c$ (Å)	8.3100(3)
	$\alpha$ (°)	90
	$\beta$ (°)	101.821(4)
	$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1072.06(7)	1306.54(3)
Z	4	2
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.506	1.586
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.051	5.217
F(000)	502.0	630.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.2 × 0.048	0.08 × 0.05 × 0.02
Theta range for data collection (°)	4.61 - 65.284	6.25 - 149.006
Index ranges	-13 ≤ $h$ ≤ 7	-9 ≤ $h$ ≤ 9
	-22 ≤ $k$ ≤ 19	-14 ≤ $k$ ≤ 15
	-10 ≤ $l$ ≤ 12	-17 ≤ $l$ ≤ 17
Reflections collected	6904	27140
Independent reflections	3537 [ $R_{\text{int}} = 0.0232$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0364$ ]	5329 [ $R_{\text{int}} = 0.0315$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0210$ ]
Data Completeness (%)	100	100
Refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3537/0/151	5329/0/337
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	1.065
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0380$	$R_1 = 0.0366$
	$wR_2 = 0.0915$	$wR_2 = 0.0992$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0583$	$R_1 = 0.0412$
	$wR_2 = 0.1032$	$wR_2 = 0.1023$

Largest diff. peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> )	0.37 and -0.34	0.83 and -0.72
CCDC Number	2347082	2347083

جدول ۳. طول پیوندها (Å) و زوایای پیوندی (°) انتخاب شده برای کمپلکس‌های  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  و  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ .

	Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$	Cu(1)-O(1)	1.9439(12)	O(1)-Cu(1)-O(1) <sup>1</sup>	180.0
	Cu(1)-O(1) <sup>1</sup>	1.9440(12)	O(1)-Cu(1)-N(1)	89.86(5)
	Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	2.0278(14)	O(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1)	90.14(6)
	Cu(1)-N(1)	2.0278(14)	O(1)-Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	90.14(6)
	Cu(1)-N(2) <sup>1</sup>	2.616(2)	O(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	89.87(5)
	Cu(1)-N(2)	2.616(2)	N(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1)	180.0
	O(1)-C(1)	1.309(2)	C(1)-O(1)-Cu(1)	123.88(10)
	N(1)-C(7)	1.285(2)	C(7)-N(1)-Cu(1)	121.33(11)
	N(1)-C(8)	1.468(2)	C(7)-N(1)-C(8)	116.11(14)
	N(2)-C(11)	1.332(2)	C(8)-N(1)-Cu(1)	122.31(11)
	N(2)-C(12)	1.333(2)	C(11)-N(2)-C(12)	116.36(15)
	C(1)-C(2)	1.418(2)	O(1)-C(1)-C(2)	119.71(16)
	Cu(1)-N(1)	2.0451(18)	N(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1)	180.0
	Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	2.0451(18)	O(1)-Cu(1)-N(1)	90.00(7)
	Cu(1)-O(1) <sup>1</sup>	1.9452(15)	O(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-O(1)	180.0
	$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	Cu(1)-O(1)	1.9452(15)	O(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1)
Cu(2)-N(2) <sup>2</sup>		2.472(2)	O(1)-Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	90.00(7)
Cu(2)-N(2)		2.472(2)	O(1) <sup>1</sup> -Cu(1)-N(1) <sup>1</sup>	90.00(7)
Cu(2)-N(3)		2.0506(18)	N(2)-Cu(2)-N(2) <sup>2</sup>	180.00(8)
Cu(2)-N(3) <sup>2</sup>		2.0506(18)	N(3)-Cu(2)-N(2)	90.38(7)
Cu(2)-O(2) <sup>2</sup>		1.9447(17)	N(3) <sup>2</sup> -Cu(2)-N(2) <sup>2</sup>	90.38(7)
Cu(2)-O(2)		1.9447(17)	N(3) <sup>2</sup> -Cu(2)-N(2)	89.62(7)
N(2)-C(12)		1.330(3)	N(3)-Cu(2)-N(2) <sup>2</sup>	89.62(7)
N(2)-C(13)		1.337(3)	N(3) <sup>2</sup> -Cu(2)-N(3)	180.0

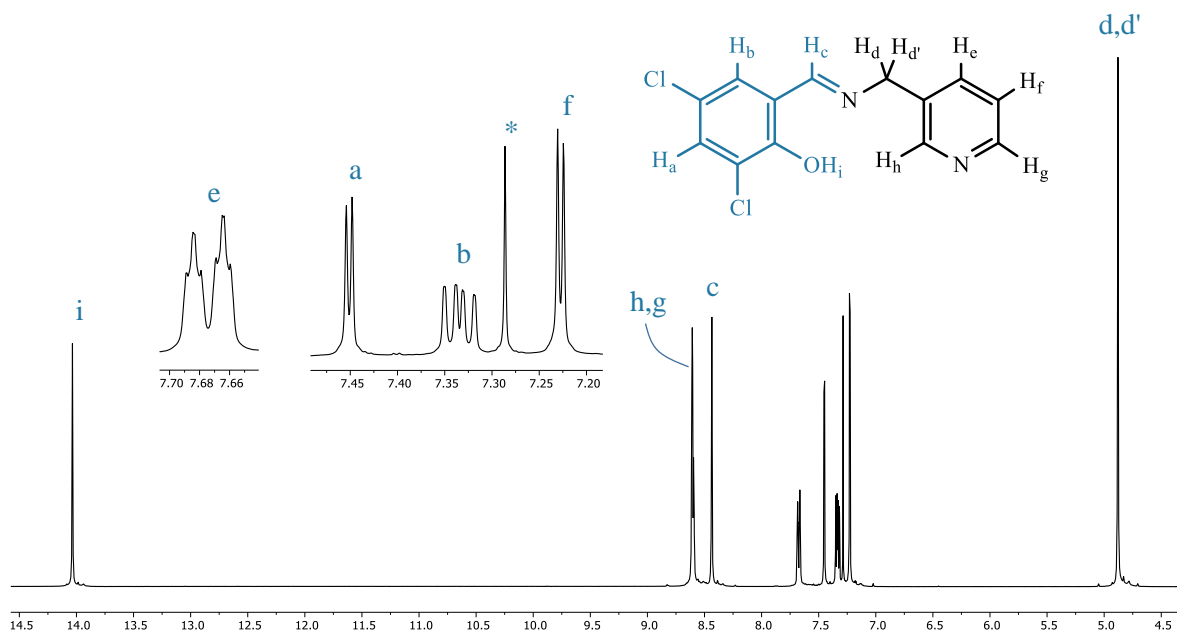
$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ : <sup>1</sup>2-X, 1-Y, 2-Z; and for  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ : <sup>1</sup>1-X, 1-Y, 1-Z; <sup>2</sup>2-X, 1-Y, 2-Z; <sup>3</sup>1+X, +Y, +Z

### ۳- بحث و نتیجه گیری

طیف مادون قرمز لیگاند  $\text{HL}^2$  ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ) و همچنین طیف کمپلکس‌های  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  ( $1617 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  ( $1623 \text{ cm}^{-1}$ )، هر کدام یک نوار جذبی با شدت قوی را در محدوده  $1650-1615 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که به ارتعاش کششی C=N اختصاص داشته و به وضوح حضور گروه ایمینی در این سه ترکیب را تایید می‌کند.  $10 \text{ cm}^{-1}$  جابه‌جایی قرمز مشاهده شده در نوار جذبی پیوند ایمینی  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  نسبت به لیگاند تشکیل دهنده آن ( $\text{HL}^2$ )، ناشی از کوئوردینه شدن اتم‌های نیتروژن لیگاند (N1 و N3) به یون فلزی مرکزی و در نتیجه تغییر ممان دوقطبی مربوط به این پیوندهای دوگانه است (شکل S1-S3).

طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند  $\text{HL}^2$  به همراه تخصیص پیک‌های آن در شکل ۲ نشان داده شده است. سیگنال مربوط به هیدروژن ایمینی در  $8/4 \text{ ppm}$  به صورت یک پیک یکتایی مشاهده می‌شود ( $\text{H}_c$ ). هیدروژن‌های آلیفاتیک نیز از نظر مغناطیسی بایکدیگر هم‌ارز بوده و به صورت یک پیک یکتایی در  $4/9 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شوند ( $\text{H}_d, \text{H}_d'$ ). هیدروژن متصل به اکسیژن ( $\text{H}_i$ )، همانطور که انتظار می‌رود در میدان ضعیف‌تر پدیدار می‌شود ( $14/0 \text{ ppm}$ ). هیدروژن‌های آروماتیک نیز همانطور که در شکل

مشخص شده‌اند، در محدوده‌ی ۸/۷-۷/۶ ppm نمایان شده‌اند. شکل S۴ نمای کلی طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند  $\text{HL}^2$  و شکل‌های S۵ و S۶ در فایل تکمیلی، انتگرال‌ها و محل دقیق قرارگیری هر پیک در این طیف را نمایش می‌دهند. در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب، کربن ایمینی در ۱۶۵ ppm ظاهر شده است (شکل S۷).



شکل ۲. طیف  $^1\text{H NMR}$  و ساختار لیگاند  $\text{HL}^2$ ، پیک یکتایی موجود در ۷/۲۹ ppm که با علامت ستاره مشخص شده، مربوط به حلال کلروفرم دوتری به کار رفته در طیف‌سنجی NMR است.

آنالیز ساختاری بلور در ۲۹۵(۲) کلوین نشان می‌دهد که کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  در گروه فضایی متقارن نسبت به مرکز مونوکلینیک  $P2_1/c$  متبلور می‌شود. داده‌های بلورنگاری و پارامترهای ساختاری در جدول ۲ آورده شده‌است. شکل ۳ نشان می‌دهد که کره‌ی کوئوردیناسیونی هشت وجهی در اطراف کره‌ی  $\text{Cu}^{2+}$  توسط دو مجموعه از اتم‌های نیتروژن کیلیت کننده از چهار لیگاند  $\text{L}^1$ ، دو  $\text{N}_{\text{pyridyl}}$  و دو  $\text{N}_{\text{imine}}$ ، و دو اتم اکسیژن (از همان لیگاندهای دهنده‌ی  $\text{N}_{\text{imine}}$ ) تکمیل می‌شود، و یک محیط  $\{\text{CuN}_4\text{O}_2\}$  را ایجاد می‌کند. طول پیوند و زوایای پیوند انتخابی این هشت وجهی در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.

همانطور که نتایج به دست آمده از آنالیز SXRD نشان می‌دهد، زوایای اطراف مرکز  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)^1 = 180.0^\circ$ ،  $\text{O}(1)^1-\text{Cu}(1)-\text{N}(1) = 90.14(6)^\circ$ ،  $\text{O}(1)^1-\text{Cu}(1)-\text{N}(1) = 89.87(5)^\circ$  و  $\text{N}(1)^1-\text{Cu}(1)-\text{N}(1) = 180.0^\circ$  یک هشت وجهی منتظم را منعکس می‌کنند. در شبکه‌ی بلوری، گره‌های هشت وجهی  $\text{Cu}^{2+}$  و اتصال‌دهنده‌های  $\text{L}^1$  یک زنجیره‌ی یک بعدی ایجاد می‌کنند که در امتداد محور بلور شناسی c گسترش یافته (شکل S۸ a,b) و در امتداد جهت بلور شناسی [۱۰۰] انباشته می‌شوند؛ شکل ۴ نیز از زاویه‌ای متفاوت، این ساختار پلیمری و راستای گسترش آن در جهت محور بلور شناسی c را نشان می‌دهد. در حالی که شکل ۵ با حذف هیدروژن‌ها، نمای جانبی ساده شده و کلی‌تری از زنجیره‌های یک بعدی موجود در



این ساختار را ارائه می‌دهد. این زنجیره‌های یک بعدی توسط برهمکنش‌های  $\text{CH}\dots\pi$  و  $\pi\dots\pi$  به هم متصل می‌شوند تا شبکه‌ای دو بعدی متشکل از زنجیره‌های شبکه مانند را فراهم کنند (شکل ۸c). در امتداد زنجیره‌های یک بعدی، اگرچه ساختار از دافعه‌ی ناشی از بارهای با علامت مشابه نیتروژن‌ها و اکسیژن‌های استوایی ( $\text{N1}\dots\text{O1}$ ) یا ( $\text{N1}\dots\text{C13}$ ) رنج می‌برد (همانطور که با نمودارهای NCI قرمز (دافعه‌ی بیشتر) یا نارنجی (دافعه‌ی کمتر) در شکل ۶ b و c نشان داده شده است)، اما مجموع تمام برهمکنش‌های جاذبه‌ای (نمودارهای NCI آبی (جاذبه‌ی زیاده‌تر)، سبز-آبی (جاذبه‌ی زیاد) یا سبز (جاذبه‌ی کم‌تر) در شکل ۶ a، c و d) توانسته بر این دافعه‌ها غلبه کند و به چنین هندسه‌ای منجر شود. سایر نمودارهای NCI مربوط به برهمکنش‌های دو مولکولی این کمپلکس در شکل ۱۰ S۱ نشان داده شده‌اند. بررسی دقیق ساختار بلوری  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  نشان می‌دهد که این جاذبه‌ها از پیوندهای هیدروژنی ( $\text{C8-H8B}\dots\text{O1}$ ،  $\text{C11-H11}\dots\text{O1}$  و  $\text{C13-H13}\dots\text{N1}$ )، برهمکنش‌های  $\text{CH}\dots\pi$  ( $\text{C12-H12}\dots\text{C1}_{\text{aromatic}}$ ) و برهمکنش‌های انباشتگی  $\pi\dots\pi$  (بین حلقه‌های پیریدین که به میزان  $3.507 \text{ \AA}$  از یکدیگر فاصله دارند) سرچشمه می‌گیرند.

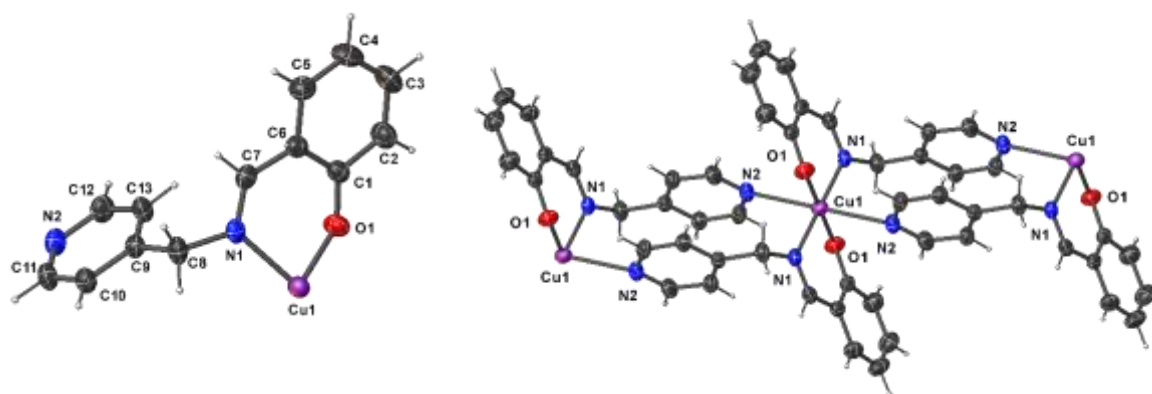
نسبت ۱:۱  $\text{Cu}^{2+}:(\text{L}^1)^{-}$  در این پلیمر کوئوردیناسیونی، توجیهی برای عدم حضور هرگونه یون همراه است. واحد بی‌تقارن کمپلکس حاوی یک لیگاند سه دندانه‌ای که کاملاً دپروتونه شده و نیمی از یک اتم  $\text{Cu}^{2+}$  است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، دو لیگاند  $\text{L}^1$  در جهت معکوس، مراکز  $\text{Cu}^{2+}$  دو کمپلکس تک هسته‌ای را با حالت  $\kappa^3 - \mu_2$  به هم متصل کرده‌اند که منجر به تشکیل یک ماکروسیکل ۱۴-عضوی  $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2]$  با فاصله‌ی  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$   $3.10 \text{ \AA}$  شده است. در موقعیت‌های محوری، طول پیوندهای  $\text{Cu-N}_{\text{pyridyl}}$  ( $r = 2.15(12) \text{ \AA}$ ) بسیار بیشتر از طول پیوندهای  $\text{Cu-N}_{\text{imine}}$  استوایی است ( $r = 2.0278(14) \text{ \AA}$ ).

در موقعیت‌های استوایی، اتم‌های O1 و N1 از طریق کوئوردیناسیون دو حلقه‌ی S(۶) ساختند که در آن بیشتر اتم‌ها (به جز O1-N1 و C6-Cu1) در تماس نزدیک هستند و فاصله‌ی آن‌ها از مجموع شعاع واندروالس اتم‌های درگیر کوتاه‌تر است؛ که این خود گواهی بر وجود فشار حلقه‌ی بالا و حضور برهمکنش دافعه‌ای بین اتم‌های موجود در این دو حلقه است. شکل ۶b، سطوح هم‌ارز گرادیان چگالی کاهش‌یافته‌ای را نشان می‌دهد که دارای رنگ قرمز و ماهیت دافعه‌ای قوی هستند. این دو سطح هم‌ارز دوکی شکل، به روشنی، وجود دافعه‌ی شدید بین اتم‌های O1 و N1 را مجسم می‌کنند.

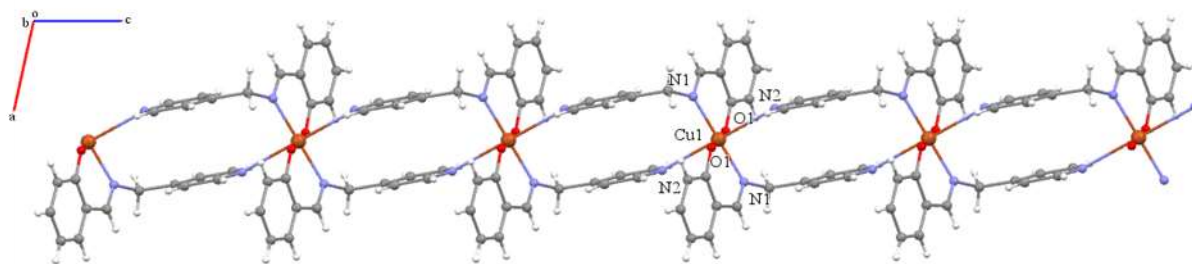
همانگونه که پیش‌تر نیز اشاره شد، در ساختارهای بلوری با تقابل برهمکنش‌های جاذبه‌ای و دافعه‌ای روبه‌رو هستیم؛ به نحوی که هندسه‌ی نهایی کمپلکس ناشی از برآیند خالص این دو دسته برهمکنش در راستاها و قسمت‌های مختلف مولکول می‌باشد. نمونه‌ای از این تقابل را می‌توان در شکل ۶c به وضوح مشاهده کرد. دو رنگ متفاوت آبی (که نشان‌دهنده‌ی حضور جاذبه‌ای قوی) و نارنجی کم‌رنگ (که نشان‌دهنده‌ی حضور دافعه‌ی ضعیف است)، به صورت توأمان و یکجا، در یک سطح هم‌ارز دیده

می‌شوند. همانطور که از این سطوح برمی‌آید، وجود یک جاذبه‌ی قوی بین اتم‌های  $N1...H13$  (بخش آبی سطح هم‌ارز)، یا به عبارتی برهمکنش هیدروژنی قوی، توانسته بر دافعه‌ی ضعیفی که بین اتم‌های  $N1...C9$  و  $N1...C13$  وجود دارد (بخش نارنجی سطح هم‌ارز) غلبه کند و در جهت‌گیری جزئی از لیگاند که دارای حلقه‌ی پیریدینی است نقش داشته باشد.

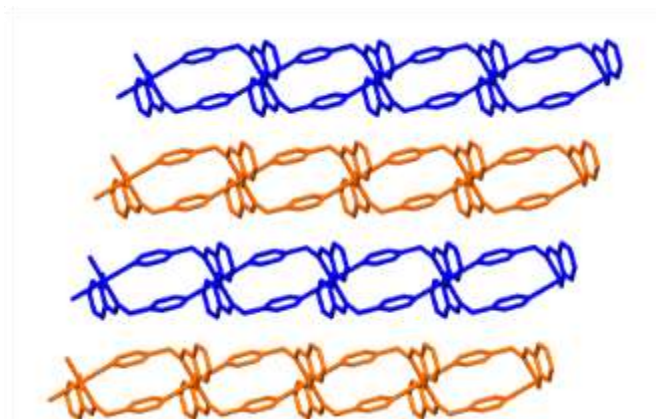
وجود کربنی که با دو پیوند یگانه (C8) به اتم‌های مجاورش متصل است (N1 و C9)، باعث شده تا بخش پیریدینی موجود در ساختار لیگاند به دلیل قابلیت انجام چرخش حول این دو پیوند، دارای درجه‌ی آزادی زیادی باشد و به طور کلی، منجر به افزایش انعطاف‌پذیری لیگاند شود. علاوه بر برهمکنشی که در بالا گفته شد، یک برهمکنش  $\pi-\pi$  از نوع وجه به وجه نیز بین حلقه‌های پیریدین لیگاندهای اتصال‌دهنده وجود دارد که در آن حلقه‌های موازی با فاصله‌ی  $3/5$  آنگسترومی از هم قرار گرفته و به گونه‌ای جابه‌جا شده‌اند که مرکز یک حلقه با گوشه‌ی حلقه‌ی دیگر برهمکنش دارد؛ این برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  برخاسته از نیروی جاذبه بین ابر الکترونی  $\pi$  با بار منفی یک سیستم مزدوج و چارچوب- $\sigma$  با بار مثبت لیگاند دیگر است. همان‌گونه که در شکل ۶d ۶ نشان داده شده است، رنگ سبز این سطح هم‌ارز ناشی از ماهیت جاذبه‌ای این برهمکنش است. این دو برهمکنش، در کنار کوئوردینه شدن نیتروژن پیریدینی (N2) به اتم مس و تشکیل پیوند کووالانسی کوئوردینانسی، باعث شده که حلقه‌ی پیریدینی هر لیگاند دارای جهت‌گیری خاصی باشد و در نتیجه، در نحوه‌ی متبلور شدن این کمپلکس در کل شبکه‌ی بلوری تأثیر به‌سزایی داشته باشد. هر حلقه‌ی پیریدینی با حلقه‌ی پیریدینی لیگاند مجاور خود موازی بوده، در حالی که نسبت به صفحه‌ی در بردارنده‌ی حلقه‌ی فنیلی موجود در همان لیگاند نسبتاً عمود است؛ این میزان چرخش قابل توجه حول پیوندهای یگانه‌ی اشاره شده، ناشی از انعطاف بالای لیگاند  $L^1$  به عنوان یک لیگاند پل‌ساز است.



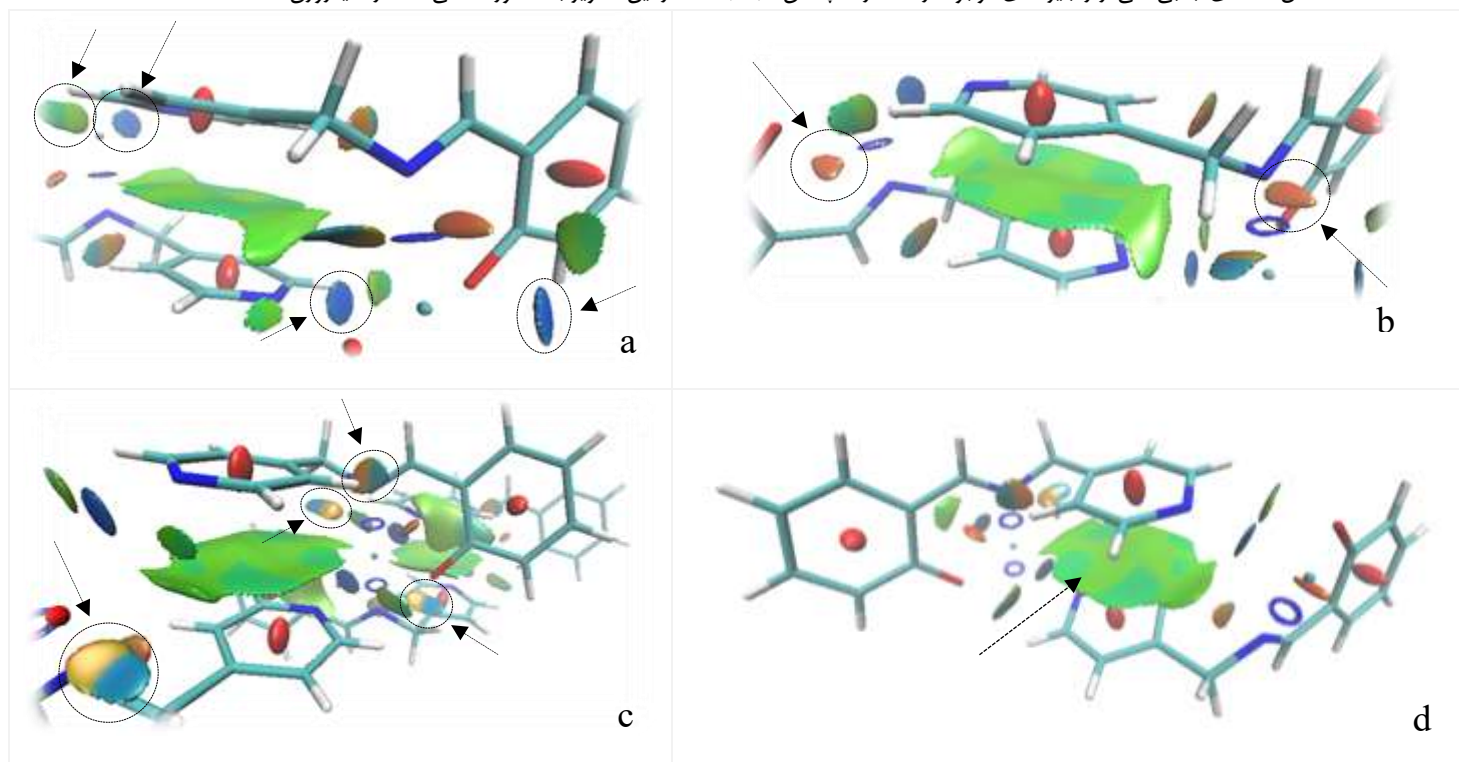
شکل ۳. ساختار ORTEP کمپلکس  $Cu(L^1)_2$  (راست)، و واحد بی‌تقارن این کمپلکس (چپ)، به همراه نام‌گذاری برخی از اتم‌ها



شکل ۴. ساختار پلیمری کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$



شکل ۵. نمای جانبی کلی از زنجیره‌های موجود در ساختار کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ . در این تصویر به منظور سادگی ساختار، هیدروژن‌ها حذف شده‌اند.



شکل ۶. نمودارهای NCI نشان‌دهنده‌ی برهمکنش‌های جاذبه‌ای یا دافعه‌ای موجود در ساختار کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ .

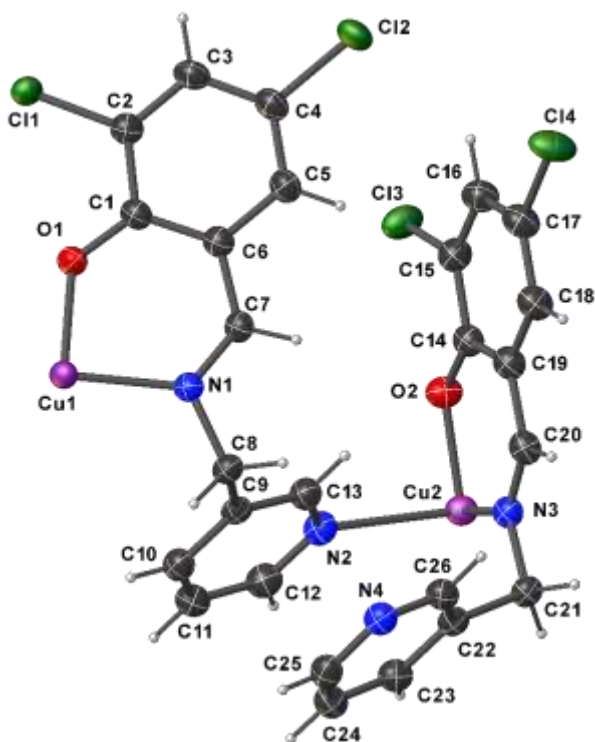
آنالیز ساختاری بلور در  $K(1) 160$  نشان می‌دهد که کمپلکس  $Cu(L^2)_2$  در گروه فضایی متقارن نسبت به مرکز تری کلینیک  $P-1$  متبلور می‌شود. داده‌های بلورنگاری و پارامترهای ساختاری در جدول ۲ آورده شده است. برخلاف  $Cu(L^1)_2$ ، واحد بی‌تقارن این کمپلکس دارای دو لیگاند کاملاً دپروتونه‌ی مستقل  $(L^2)^{-}$  و دو اتم مستقل  $Cu^{2+}$  است ( $Cu1$  و  $Cu2$ ،  $r = 1/0.15 \text{ \AA}$ ) (شکل ۷). شکل ۸ نشان می‌دهد که کره‌ی کوئوردیناسیونی هشت وجهی اطراف هر گره‌ی  $Cu^{2+}$  توسط دو مجموعه از اتم‌های نیتروژن کی‌لایت شونده از چهار لیگاند  $L^2$ ، دو  $N_{pyridyl}$  و دو  $N_{imine}$ ، در موقعیت‌های استوایی، و دو اتم اکسیژن در موقعیت‌های محوری (از همان لیگاندهای دهنده‌ی  $N_{imine}$ )، در حالی که اتم‌های مشابه همگی در آرایش ترانس نسبت به هم قرار دارند، یک محیط  $\{CuN_4O_2\}$  را فراهم می‌کنند. طول پیوند و زوایای پیوند انتخابی این هشت وجهی در جدول ۳ نشان داده شده است. مانند  $Cu(L^1)_2$ ، زوایای اطراف مراکز  $Cu^{2+}$  نیز یک هشت وجهی منتظم را منعکس می‌کنند [ $Cu1-N(1)$ ،  $N(1) = 180.0^\circ$ ،  $O(1)^1-Cu1-O(1) = 180.0^\circ$ ،  $O(1)^1-Cu1-N(1) = 90.00(7)^\circ$ ،  $N(2)-Cu2-N(2)^2 = 180.00(8)^\circ$ ،  $N(3)^2-Cu2-N(3) = 180.0^\circ$ ،  $[N(3)-Cu2-N(2) = 90.38(7)^\circ]$ .

در شبکه بلوری، در مقایسه با  $Cu(L^1)_2$  دو بعدی، گره‌های هشت وجهی  $Cu^{2+}$  و اتصال‌دهنده‌های  $L^2$  در  $Cu(L^2)_2$ ، شبکه‌هایی سه بعدی را با گسترش زنجیره‌هایی که از طریق کوئوردیناسیون (در راستای محورهای  $a$ ،  $c$  و صفحه‌ی  $ac$ ) یا برهمکنش (در راستای محورهای  $a$ ،  $c$  و صفحه‌ی  $ab$ ) به وسیله‌ی گروه‌های ایمینی، گروه‌های پیریدینی و اتم‌های  $Cl$  در راستای هر سه محور امتداد یافته‌اند را تشکیل می‌دهند (شکل ۹). در امتداد محور  $c$  (شکل ۹a)، علاوه بر سه اتمی که پیوند کووالانسی کوئوردیناسی برقرار کرده‌اند (اتم‌های  $N_{pyridyl}$ ،  $N_{imine}$  و اکسیژن دپروتونه شده) و سه پیوند هیدروژنی نشان داده شده در جدول ۱، دو برهمکنش دیگر نیز در این راستا وجود دارند که اسکلت اصلی این پلیمر را تقویت می‌کنند:  $\pi \dots \pi$  فلز... صفحات دوبعدی به دست آمده، در امتداد محور  $a$  نیز از طریق پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های جفت الکترون غیرپیوندی  $\pi \dots \pi$  و همچنین انباشتگی  $\pi \dots \pi$  بین حلقه‌های پیریدین به هم متصل می‌شوند (شکل ۹c). این صفحات دو بعدی از طریق برهمکنش‌های هالوژنی، در امتداد صفحه  $ab$  هم‌گسترش می‌یابند تا نهایتاً شبکه‌هایی سه بعدی را تشکیل دهند (شکل ۹b). شکل ۹، ساختار پلیمری  $Cu(L^2)_2$  و راستای گسترش آن در جهت بلورشناسی  $ac$  را نشان می‌دهد (نیم‌ساز محورهای  $a$  و  $c$ ). شکل ۱۰ نیز نمای جانبی ساده شده (هیدروژن‌ها در این ساختار حذف شده‌اند) و کلی‌تری از زنجیره‌های موجود در این ساختار را ارائه می‌دهد.

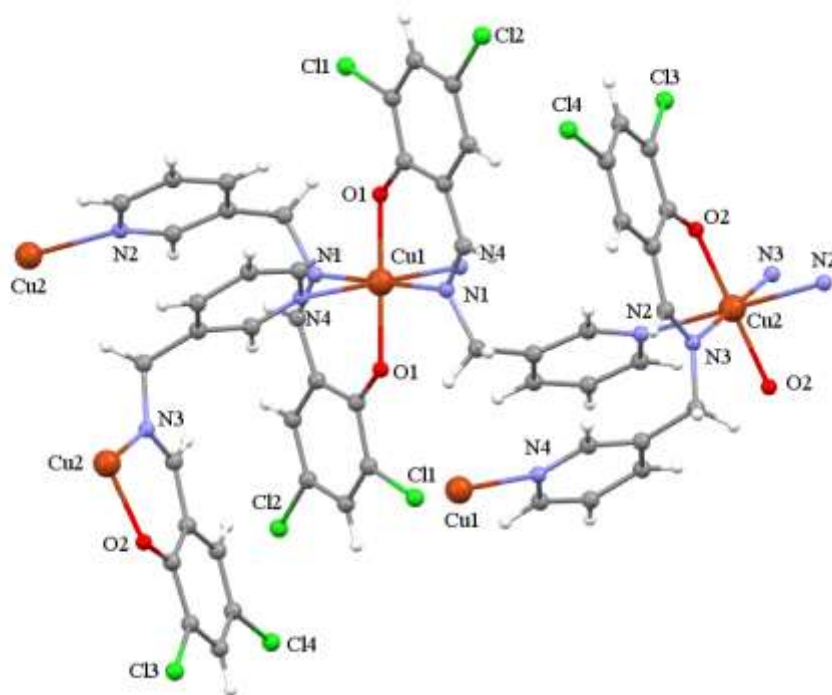
سطوح هم‌ارز گرادیان چگالی کاهش‌یافته‌ای که در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند، قدرت و ماهیت (جاذبه‌ای و دافعه‌ای) برهمکنش‌های ذکر شده را به تصویر کشیده‌اند. شکل ۱۱  $a$ ،  $b$  و  $d$ ، با یک سطح هم‌ارز گسترده‌ی سبز رنگ به زیبایی برهمکنش جاذبه‌ای ناشی از انباشتگی  $\pi \dots \pi$  بین حلقه‌های پیریدین را به تصویر کشیده است. ماهیت جاذبه‌ای برهمکنش‌های

هالوژنی نیز با سطوح هم‌ارز سبزرنگ در شکل‌های S11 b و d به نمایش درآمده است. سایر نمودارهای NCI مربوط به برهمکنش‌های دو مولکلی این کمپلکس نیز در شکل S11 نشان داده شده‌اند. نسبت ۱:۲  $\text{Cu}^{2+}:(\text{L}^2)^-$  منجر به عدم وجود هرگونه یون همراه در این ساختار شده است. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، دو  $\text{L}^2$  دپروتونه مراکز  $\text{Cu}^{2+}$  از دو کمپلکس تک‌هسته‌ای را در حالت  $\mu_2 - \kappa^3$  به یکدیگر متصل می‌کنند. زوایای N(1)-C(8)-C(9) و N(3)-C(21)-C(22) (به ترتیب  $110.64(17)^\circ$  و  $110.80(18)^\circ$ ) نشان می‌دهند که لیگاندهای  $\text{L}^2$  از طریق چرخش پیوند حول N(1)-C(8) و N(3)-C(21) تقریباً تا حد عمود خم می‌شوند تا به عنوان لیگاند سه دندانه عمل کنند و این پلیمر کوئوردیناسیونی را در سه جهت مختلف گسترش دهند. در موقعیت‌های استوایی، اتم‌های O1 و N1 (همچنین O2 و N3) از طریق کوئوردیناسیون به فلز، دو حلقه‌ی S(6) در اطراف اتم‌های Cu تشکیل داده‌اند که در اینجا نیز مانند کمپلکس دیگر، حلقه‌ها برهمکنش دافعه‌ای و فشار حلقه‌ای بالایی را تحمل می‌کنند. سطوح هم‌ارز دوکی شکلی که نیمی از آن‌ها به رنگ قرمز و نیمی دیگر نارنجی پررنگ می‌باشند، به خوبی ماهیت دافعه‌ای موجود بین اتم‌های N1...O1 و N3...O2 موجود در داخل یک حلقه را ترسیم می‌کنند. ولی این دافعه صرفاً به اتم‌های موجود در داخل یک حلقه محدود نمی‌شود و هر اتم دافعه‌ی ناشی از اتم مجاور موجود در حلقه‌ی دیگر را نیز احساس می‌کند. برای مثال هر اتم O2، علاوه بر دافعه‌ی اتم N3 موجود در حلقه‌ی شش‌تایی خود، دافعه‌ی اتم N3 موجود در حلقه‌ی شش‌تایی مجاور را نیز تحمل می‌کند؛ که مورد آخر با یک سطح هم‌ارز به رنگ نارنجی کم‌رنگ در شکل ۱۱ c مشخص شده است. این رنگ نشان‌دهنده‌ی ضعیف‌تر بودن این دافعه نسبت به دافعه‌ی قبلی است که خود حاکی از فاصله‌ی بیشتر اتم‌های درگیر در این دافعه است. اما حضور سه برهمکنش هیدروژنی C23-H23...O2، C23-H23...Cl3 و O2...C21-H21B... با ماهیت جاذبه‌ای، باعث شده که ساختار بتواند بر نیروی‌های دافعه‌ای گفته شده غلبه کند و به این نحوی کلیت شدن لیگاندهای  $\text{L}^2$  کمک کنند (شکل ۱۱ c، سطوح هم‌ارز آبی‌رنگ).

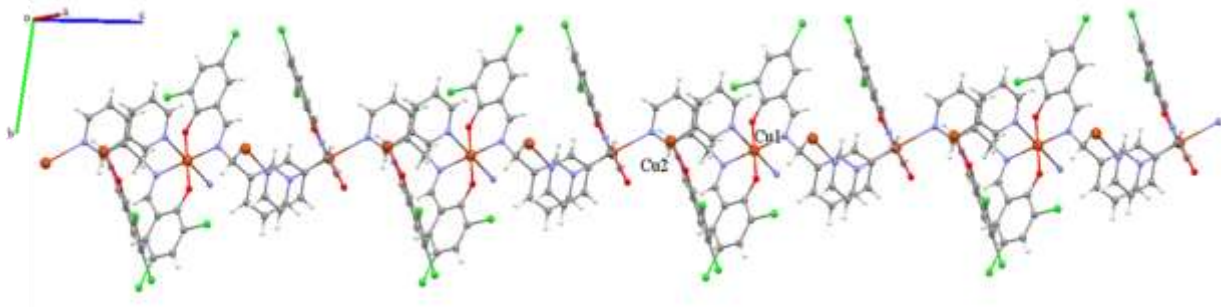
مشابه با  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ ، طول پیوندهای Cu-N<sub>imine</sub>  $r = 2.0451(18) \text{ \AA}$  و  $r = 2.0506(18) \text{ \AA}$  در این ساختار بسیار کوتاه‌تر از طول پیوندهای محوری Cu-N<sub>pyridyl</sub> هستند  $r = 2.505(2) \text{ \AA}$  و  $r = 2.472(2) \text{ \AA}$ . نکته‌ی قابل توجه اینکه با تغییر موقعیت اتم‌ها، ساختار ترکیب حاصل نیز تغییر می‌کند. به وضوح نشان داده شد که تغییر موقعیت اتم نیتروژن در حلقه‌های پیریدینی می‌تواند منجر به تشکیل یک پلیمر کوئوردیناسیونی با ساختاری کاملاً متفاوت شود.  $\text{L}^1$  باعث ایجاد یک ساختار دوبعدی شد که در گروه فضایی مونوکلینیک متبلور می‌شود ( $P2_1/c$ )، در حالی که  $\text{L}^2$  باعث ایجاد یک ساختار سه بعدی شد که در گروه فضایی تری‌کلینیک ( $P-1$ ) متبلور می‌شود.



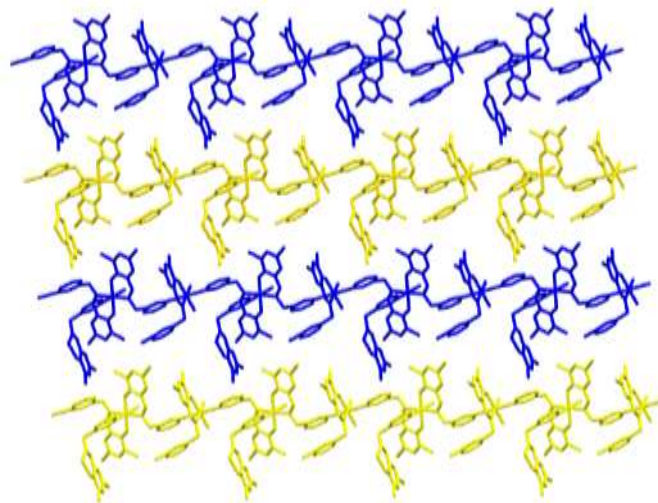
شکل ۷. واحد بی‌تقارن به صورت ORTEP کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ . به همراه نام‌گذاری برخی از اتم‌ها



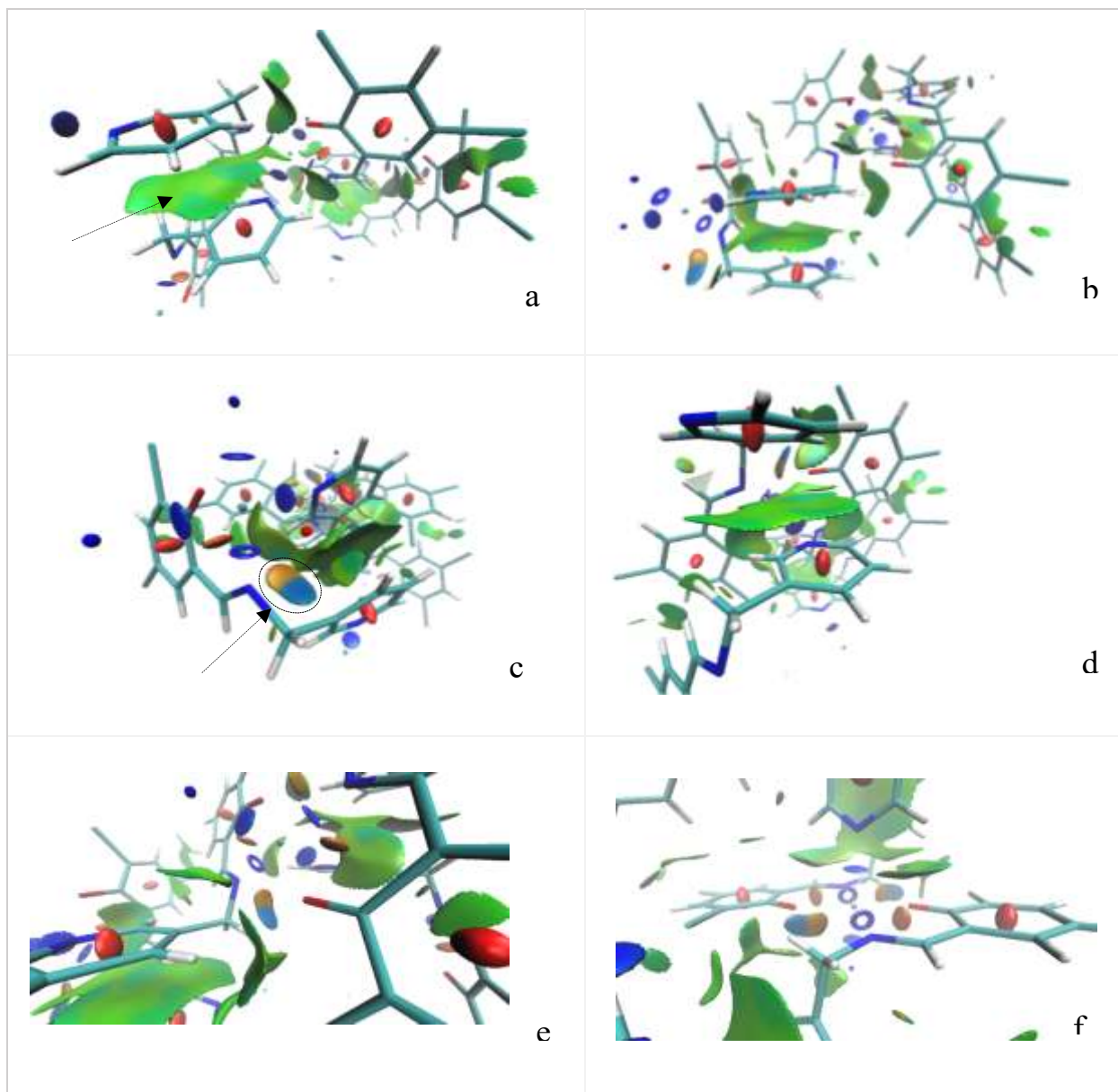
شکل ۸. ساختار کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ . به همراه نام‌گذاری برخی از اتم‌ها



شکل ۹. ساختار پلیمری کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$



شکل ۱۰. نمای جانبی کلی از زنجیره‌های موجود در ساختار کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ . در این تصویر به منظور سادگی ساختار، هیدروژن‌ها حذف شده‌اند.



شکل ۱۱. نمودارهای NCI نشان‌دهنده‌ی برهمکنش‌های جاذبه‌ای یا دافعه‌ای موجود در ساختار کمپلکس  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ .

به عنوان نتیجه، در این پژوهش با هدف بررسی تأثیری که "موقعیت اتم نیتروژن" موجود در حلقه‌ی پیریدینی در لیگاند باز شیف سه دندانه‌ی NN'O می‌تواند بر نوع پلیمرهای کوئوردینا سیونی حاصل از آن داشته باشد، دو کمپلکس مس تهیه گردید. نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف نشان داد که ضمن تشکیل کمپلکس‌های مس از لیگاندهای مورد نظر، لیگاند  $\text{HL}^1$  با داشتن نیتروژن در موقعیت ۴، منجر به ایجاد یک ساختار دو بعدی می‌شود، درحالی که لیگاند  $\text{HL}^2$  با داشتن نیتروژن در موقعیت ۳ حلقه، ساختاری سه بعدی را ایجاد می‌کند.



## ۴- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی و آزمایشگاهی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اصفهان، صمیمانه قدردانی می‌گردد.

## ۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Sun, J. K., Yang, X. D., Yang, G. Y., & Zhang, J. (2019). Bipyridinium derivative-based coordination polymers: From synthesis to materials applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 533-560.
- [2] Wang, Y. N., Wang, R. Y., Yang, Q. F., & Yu, J. H. (2020). Acylhydrazidate-based porous coordination polymers and reversible I2 adsorption properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2722-2733.
- [3] Tang, L. P., Yang, S., Liu, D., Wang, C., Ge, Y., Tang, L. M., & Zhang, H. (2020). Two-dimensional porous coordination polymers and nano-composites for electrocatalysis and electrically conductive applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(29), 14356-14383.
- [4] Biradha, K., Goswami, A., & Moi, R. (2020). Coordination polymers as heterogeneous catalysts in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions. *Chemical Communications*, 56(74), 10824-10842.
- [5] Li, W. H., Deng, W. H., Wang, G. E., & Xu, G. (2020). Conductive MOFs. *EnergyChem*, 2(2), 100029.
- [6] Wang, Y. N., Wang, S. D., Cao, K. Z., & Zou, G. D. (2021). Multi-responsive fluorescent sensor based on Cu (II) coordination polymer for selective detection of acetylacetone and Cr (VI) ions. *Inorganica Chimica Acta*, 522, 120363.
- [7] Li, L., Lin, R. B., Krishna, R., Li, H., Xiang, S., Wu, H., & Chen, B. (2018). Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science*, 362(6413), 443-446.
- [8] Wang, Y., Yan, J., Wen, N., Xiong, H., Cai, S., He, Q., & Liu, Y. (2020). Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery. *Biomaterials*, 230, 119619.
- [9] Mehtab, T., Yasin, G., Arif, M., Shakeel, M., Korai, R. M., Nadeem, M., & Lu, X. (2019). Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 21, 632-646.
- [10] Hoskins, B. F., & Robson, R. (1990). Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$  and  $CuI$   $[4,4',4'',4'''$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF<sub>4</sub>.x C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1546-1554.
- [11] Batten, S. R., & Robson, R. (1998). Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(11), 1460-1494.

- [12] Moulton, B., & Zaworotko, M. J. (2001). From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*, 101(6), 1629-1658.
- [13] Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V., & Schröder, M. (2001). Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver (I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 222(1), 155-192.
- [14] Lehn, J. M. (2002). Toward self-organization and complex matter. *Science*, 295(5564), 2400-2403.
- [15] Stumpf, H. O., Ouahab, L., Pei, Y., Bergerat, P., & Kahn, O. (1994). Chemistry and physics of a molecular-based magnet containing three spin carriers, with a fully interlocked structure. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9), 3866-3874.
- [16] Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S., & Ogura, K. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 1151-1152.
- [17] SY, S., & Chui, S. (1999). MF. Lo, JPH Charmant, AG Orpen and ID Williams. *Science*, 283, 1148.
- [18] Eddaoudi, M., Li, H., & Yaghi, O. M. (2000). Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 122(7), 1391-1397.
- [19] Neels, A., Stoeckli-Evans, H., Chavan, S. A., & Yakhmi, J. V. (2001).  $\{(NBu_4)_2Mn[Cu(opba)]_2\}_n$ : a new structural class among 'opba' bimetallic magnets. *Inorganica Chimica Acta*, 326(1), 106-110.
- [20] Batten, S. R. (2013). Coordination polymers. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry-Two-Volume Set (Print)* (pp. 1-13). CRC Press.
- [21] Zheng, S. L., Tong, M. L., Fu, R. W., Chen, X. M., & Ng, S. W. (2001). Toward designed assembly of microporous coordination networks constructed from silver (I)- hexamethylenetetramine layers. *Inorganic Chemistry*, 40(14), 3562-3569.
- [22] Hou, H., Meng, X., Song, Y., Fan, Y., Zhu, Y., Lu, H., & Shao, W. (2002). Two-Dimensional rhombohedral grid coordination polymers  $[M(bbbt)_2(NCS)_2]_n$  (M= Co, Mn, or Cd; bbbt= 1,1'-(1,4-butanediyl) bis-1 H-benzotriazole): synthesis, crystal structures, and third-order nonlinear optical properties. *Inorganic Chemistry*, 41(15), 4068-4075.
- [23] Du, M., Chen, S. T., Bu, X. H., & Ribas, J. (2002). Crystal structure and properties of a CuII coordination polymer with 2-D grid-like host architecture for the inclusion of organic guest molecule. *Inorganic Chemistry Communications*, 5(11), 1003-1006.
- [24] Hollingsworth, M. D. (2002). Crystal engineering: from structure to function. *Science*, 295(5564), 2410-2413.
- [25] Evans, O. R., & Lin, W. (2002). Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks. *Accounts of chemical research*, 35(7), 511-522.

- [26] Moulton, B., & Zaworotko, M. J. (2002). Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(2), 117-123.
- [27] Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., & Sironi, A. (1995). 1-, 2-, and 3-dimensional polymeric frames in the coordination chemistry of  $\text{AgBF}_4$  with pyrazine. The first example of three interpenetrating 3-dimensional triconnected nets. *Journal of the American Chemical Society*, 117(16), 4562-4569.
- [28] Withersby, M. A., Blake, A. J., Champness, N. R., Cooke, P. A., Hubberstey, P., Li, W. S., & Schröder, M. (1999). Solvent control in the synthesis of 3, 6-bis (pyridin-3-yl)-1, 2, 4, 5-tetrazine-bridged cadmium (II) and zinc (II) coordination polymers. *Inorganic Chemistry*, 38(10), 2259-2266.
- [29] Biradha, K., Domasevitch, K. V., Hogg, C., Moulton, B., Power, K. N., & Zaworotko, M. J. (1999). Interpenetrating covalent and noncovalent nets in the crystal structures of  $[\text{M} (4,4\text{'-bipyridine})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_8$  (M= Co, Ni). *Crystal Engineering*, 2(1), 37-45.
- [30] Ciurtin, D. M., Dong, Y. B., Smith, M. D., Barclay, T., & zur Loye, H. C. (2001). Two versatile N,N'-bipyridine-type ligands for preparing organic-inorganic coordination polymers: New cobalt-and nickel-containing framework materials. *Inorganic Chemistry*, 40(12), 2825-2834.
- [31] Ni, Z., & Vittal, J. J. (2001). Interpenetrating versus noninterpenetrating (4,4) nets: influence of the size of the metal and counter ions. *Crystal Growth & Design*, 1(3), 195-197.
- [32] Chen, S. S., Fan, J., Okamura, T. A., Chen, M. S., Su, Z., Sun, W. Y., & Ueyama, N. (2010). Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of a series of zinc (II) coordination polymers with 1,4-di (1 H-imidazol-4-yl) benzene and varied carboxylate ligands. *Crystal Growth & Design*, 10(2), 812-822.
- [33] Chernova, E. F., Ovsyannikov, A. S., Solovieva, S. E., Antipin, I. S., Kyritsakas, N., Hosseini, M. W., & Ferlay, S. (2019). Control of dimensionality in Manganese Coordination Polymers using rigid tetrahedral-shaped [1.1. 1.1] metacyclophane ligands bearing benzoate coordinating sites: from homochiral 1D to 3D diamond-like structures. *Inorganic Chemistry Communications*, 106, 197-201.
- [34] Banfi, S., Carlucci, L., Caruso, E., Ciani, G., & Proserpio, D. M. (2002). Using long bis (4-pyridyl) ligands designed for the self-assembly of coordination frameworks and architectures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2714-2721.
- [35] Carlucci, L., Cozzi, N., Ciani, G., Moret, M., Proserpio, D. M., & Rizzato, S. (2002). A three-dimensional nanoporous flexible network of 'square-planar' copper (II) centres with an unusual topology. *Chemical Communications*, (13), 1354-1355.
- [36] Jung, O. S., Kim, Y. J., Lee, Y. A., Park, K. M., & Lee, S. S. (2003). Subtle Role of Polyatomic Anions in Molecular Construction: Structures and Properties of  $\text{AgX}$  Bearing 2,4'-Thiobis(pyridine)( $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{CO}_2^-, \text{and CF}_3\text{SO}_3^-$ ). *Inorganic Chemistry*, 42(3), 844-850.
- [37] Du, M., Bu, X. H., Huang, Z., Chen, S. T., Guo, Y. M., Diaz, C., & Ribas, J. (2003). From

- metallacyclophanes to 1-D coordination polymers: Role of anions in self-assembly processes of copper (II) and 2, 5-bis (3-pyridyl)-1, 3, 4-oxadiazole. *Inorganic Chemistry*, 42(2), 552-559.
- [38] Hussain, Z., Khalaf, M., Adil, H., Zageer, D., Hassan, F., Mohammed, S., & Yousif, E. (2016). Metal Complexes of Schiff's Bases Containing Sulfonamides Nucleus: A Review. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7(5), 1008-25.
- [39] Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boublija, A., Darwish, A.S., Lemaoui, T., Verma, R., & Benguerba, Y. (2023). Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 150-110451.
- [40] Souza, P., Garcia-Vázquez, J. A., & Masaguer, J. R. (1985). Synthesis and characterization of copper (II) and nickel (II) complexes of the Schiff base derived from 2-(2-aminophenyl) benzimidazole and salicylaldehyde. *Transition Metal Chemistry*, 10, 410-412.
- [41] Rogge, S. M., Bavykina, A., Hajek, J., Garcia, H., Olivos-Suarez, A. I., Sepúlveda-Escribano, A., & Gascon, J. (2017). Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3134-3184.
- [42] Wu, M. X., & Yang, Y. W. (2017). Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy. *Advanced Materials*, 29(23), 1606134.
- [43] Kim, S. M., Jeon, H., Shin, S. H., Park, S. A., Jegal, J., Hwang, S. Y., & Park, J. (2018). Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers. *Advanced Materials*, 30(1), 1705145.
- [44] Burattini, S., Greenland, B. W., Merino, D. H., Weng, W., Seppala, J., Colquhoun, H. M., & Rowan, S. J. (2010). A healable supramolecular polymer blend based on aromatic  $\pi$ - $\pi$  stacking and hydrogen-bonding interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34), 12051-12058.
- [45] Wang, Q., Bi, C. F., Fan, Y. H., Zhang, X., Zuo, J., & Liu, S. B. (2011). A novel copper (II) complex with schiff base derived from o-vanillin and L-methionine: syntheses and crystal structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37, 228-234.
- [46] İnci, D., Aydın, R., Vatan, Ö., Sevgi, T., Yılmaz, D., Zorlu, Y., & Çinkılıç, N. (2017). Synthesis and crystal structures of novel copper (II) complexes with glycine and substituted phenanthrolines: reactivity towards DNA/BSA and in vitro cytotoxic and antimicrobial evaluation. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 22, 61-85.
- [47] İnci, D., Aydın, R., Huriyet, H., Zorlu, Y., & Çinkılıç, N. (2018). Newly synthesized Cu (II) pyrazino [2,3-f][1,10] phenanthroline complexes as potential anticancer candidates. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4309.
- [48] İnci, D., Köseleler, A., Zeytinluloğlu, A., Aydın, R., & Zorlu, Y. (2019). Interaction of a new copper (II) complex by bovine serum albumin and dipeptidyl peptidase-IV. *Journal of Molecular Structure*, 1177, 317-322.
- [49] İnci, D., Aydın, R., Vatan, Ö., Huriyet, H., Zorlu, Y., Çoşut, B., & Çinkılıç, N. (2019). Cu (II)

tyrosinate complexes containing methyl substituted phenanthrolines: Synthesis, X-ray crystal structures, biomolecular interactions, antioxidant activity, ROS generation and cytotoxicity. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(1), e4652.

[50] CrysAlisPro (version 1.171.41.113a), Rigaku Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, (2021).

[51] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography*, 42(2), 339-341.

[52] Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.

[53] Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.

[54] Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2), 148-155.

