

## تهیه، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس دی برمیدو (۵،۵-دی متیل-۲،۲-)

## بی پیریدین (III) طلا (III) تترابرمیدو اوریات (III)

وحید امانی\*

گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۰۷

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۲/۰۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۰۳

## چکیده

کمپلکس جدید  $[Au(5,5'-dmbipy)Br_2][AuBr_4]$  از واکنش نمک طلا (III) برمید با لیگاند ۵،۵-دی متیل-۲،۲- بی پیریدین  $(5,5'-dmbipy)$  در مخلوط حلال‌های متانول - استونیتریل تهیه و سپس به وسیله تجزیه عنصری و طیف‌سنجی‌های نوری، زیرقرمز، رزونانس مغناطیسی هسته و لومینسانس مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت. علاوه بر این ساختار بلوری آن به وسیله پراش پرتو  $X$  تعیین شد. بررسی آنالیز کریستالوگرافی این کمپلکس بیانگر این موضوع است که تک بلور این ترکیب در ساختار بلوری مونوکلینیک، با ابعاد سلولی  $a=7.7057(3)$ ،  $b=13.9836(3)$  و  $c=18.9763(9)\text{\AA}$  و نیز زاویه  $\beta=93.554(3)^\circ$  متبلور شده است. این کمپلکس از یک بخش کاتیونی  $[Au(5,5'-dmbipy)Br_2]^+$  و یک بخش آنیونی  $[AuBr_4]^-$  تشکیل شده است. در هر دو بخش عدد کوئوردیناسیون اتم‌های طلا چهار بوده و هر دو اتم طلا دارای ساختار مربع مسطح کمی کج شکل می‌باشند. ساختار بلوری این کمپلکس به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $C-H\dots Br$  و برهم-کنش‌های  $Br\dots\pi$  پایدار شده است. همچنین بررسی‌های طیف‌سنجی لومینسانس این کمپلکس و لیگاند آزاد ۵،۵-دی متیل-۲،۲- بی پیریدین نشان داد که شدت نشر آن در حلال استونیتریل نسبت به لیگاند آزاد کمتر است اما نشر آن به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است.

**کلمات کلیدی:** کمپلکس طلا (III)، لیگاند ۵،۵-دی متیل-۲،۲- بی پیریدین، ساختار بلوری، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های  $Br\dots\pi$ ، طیف‌سنجی لومینسانس.

## ۱- مقدمه

کمپلکس‌های طلا (III) با ساختار مربع مسطح و آرایش الکترونی  $d^8$ ، با کمپلکس‌های پلاتین (II) هم ساختار و هم الکترون می‌باشند بنابراین در سال‌های اخیر فعالیت‌های بیولوژیکی و ضد سرطانی آن‌ها مورد توجه بسیاری از دانشمندان علوم شیمی و پزشکی قرار گرفته است [۱]. کمپلکس‌های طلا (III) همانند کمپلکس‌های پلاتین (II) به DNA سلول‌های سرطانی کوئوردینه شده و از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کنند [۲ و ۳]. از معایب کمپلکس‌های طلا (III) این است که در محیط فیزیولوژی ناپایدارند و یون‌های طلا (III) کاهش یافته و به طلا (I) و فلز طلا تبدیل می‌شوند [۴-۶].

مطالعات انجام شده توسط دانشمندان نشان داده است که کمپلکس‌های طلا(III) با لیگاندهای چنددندانه و کی‌لیتی آلیفاتیکی و آروماتیکی نظیر لیگاندهای ۱،۴،۷-تری‌آزاسیکلونونان، اتیلن‌دی‌آمین، کینولین-پیریدین-۲-کربوکسامید، کینولینوکسالین، ۲،۲-بی‌پیریدین، ۱،۱-فنانترولین، ترپیریدین، شیف‌بازها، دی‌پیریدیل‌آمین و مشتقات آن‌ها در محیط فیزیولوژی پایدار بوده، در مقابل احیا شدن پایداری می‌کنند و خواص سیتوتوکسی آن‌ها برای از بین بردن سلول‌های سرطانی تخمدان، سلول‌های سرطانی تخمدانی که از قبل نسبت به سیس‌پلاتین حساس شده‌اند، گردن، سینه، پوست، جگر، خون، کلون و ریه بررسی شده‌است. در بعضی از این کمپلکس‌ها مقدار  $IC_{50}$  (مقدار میکرو مول مصرفی از دارو که از رشد ۵۰٪ از سلول‌های سرطانی جلوگیری می‌کند) برای از بین بردن سلول‌های سرطانی ذکر شده نسبت به سیس‌پلاتین کمتر بوده که نشان دهنده سمیت بیشتر این کمپلکس‌ها نسبت به سیس‌پلاتین است [۷-۱۳]. کمپلکس‌های طلا(III) با لیگاندهای تک دندانه و چند دندانه‌ای آروماتیکی نظیر پیریدین، فنیل پیریدین، ۲،۲-بی‌پیریدین، ترپیریدین و ۱،۱-فنانترولین نیز با نفوذ در داخل مولکول‌های DNA سلول‌های سرطانی و برهم‌کنش به صورت  $\pi-\pi$  با بازهای آلی نیتروژن‌دار آن‌ها از همانندسازی و رشد این سلول‌ها جلوگیری می‌کنند [۱۳-۱۵]. علاوه بر این کمپلکس‌های طلا(III) با لیگاندهای کی‌لیتی نیتروژن‌دار نظیر لیگاندهای ۲،۲-بی‌پیریدین، ۱،۱-فنانترولین و مشتق‌های آن‌ها دارای خواص جالب لومینسانس [۱۶] و کاتالیستی [۱۷ و ۱۸] می‌باشند. بنابراین با توجه به اهمیت زیاد کمپلکس‌های طلا(III) با لیگاندهای آروماتیکی نیتروژن‌دار، در این کار تحقیقاتی کمپلکس جدید  $[Au(5,5'-dmbipy)Br_2][AuBr_4]$  (۱) تهیه و علاوه بر بررسی ساختار بلوری آن، مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این تحقیق ترکیب‌های طلا(III) برمید و ۵،۵-دی‌متیل-۲،۲-بی‌پیریدین از شرکت آلدریچ و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف زیرقرمز با استفاده از قرص CsI و دستگاه طیف سنجی Shimadzu-470، طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته اتم‌های هیدروژن و کربن در حلال  $CD_3CN$  و دستگاه طیف سنجی Bruker AC-300، طیف الکترونی در حلال  $CH_3CN$  و دستگاه طیف سنجی Shimadzu 2100 و طیف لومینسانس در حلال  $CH_3CN$  و دستگاه طیف سنجی FP-6200 spectrofluorometer ثبت شده‌اند. آنالیز عنصری (CHN) گزارش شده نیز با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O Rapid analyzer ثبت و گزارش شده است.

۲-۲- تهیه کمپلکس  $[Au(5,5'-dmbipy)Br_2][AuBr_4]$  (۱)

۰/۰۹ گرم (۰/۵۰ میلی مول) از لیگاند ۵،۵-دی متیل - ۲،۲-بی پیریدین در ۵ میلی لیتر متانول حل و به آرامی به ۰/۲۲ گرم (۰/۵۰ میلی مول) نمک  $AuBr_3$  حل شده در ۱۰ میلی لیتر متانول اضافه شد. با اضافه کردن لیگاند به فلز به سرعت در ظرف واکنش رسوب قرمز پررنگی تشکیل شد. پس از اضافه کردن ۱۵ میلی لیتر استونیتریل به ظرف مخلوط واکنش و به هم زدن در دمای  $(40-45)^\circ C$ ، با گذشت ۲۰ دقیقه رسوب حاصل به طور کامل حل شد. پس از تبخیر آرام حلال در دمای محیط، با گذشت یک هفته بلورهای قرمز پررنگ صفحه‌ای شکلی در آن تشکیل شد. بعد از برداشتن از آن برای تعیین ساختار، آن‌ها را با ایزواکتان شسته، ۰/۲۰ گرم (۰/۷۵/۶) کمپلکس به دست آمد. این کمپلکس در دمای  $245^\circ C$  ذوب می‌شود. نتایج تجزیه عنصری برای  $C_{12}H_{12}Au_2Br_6N_2$  (وزن مولکولی ۱۰۵۷/۵۸): تئوری: C: ۱۳/۶۷، H: ۱/۱۳، N: ۲/۶۵. تجربی: C: ۱۳/۵۵، H: ۱/۱۲، N: ۲/۶۳.  $^1H$  NMR ( $CD_3CN$ , ppm): ۲/۶۱ (s, ۳H)، ۸/۲۸ (d, ۱H,  $J=8/25$ )، ۸/۵۴ (d, ۱H,  $J=8/25$ )، ۸/۷۴ (s, ۱H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_3CN$ , ppm): ۱۸/۳ (s)، ۱۲۳/۳ (s)، ۱۳۸/۰ (s)، ۱۴۳/۶ (s)، ۱۴۶/۱ (s)، ۱۴۶/۶ (s). UV-Vis. (s) ۱۴۶/۶، (s) ۱۴۳/۶، (s) ۱۳۸/۰، (s) ۱۲۳/۳، (s) ۱۸/۳. FT-IR ( $CH_3CN$ , nm): ۳۳۱، ۴۰۱ ( $CsI$ ,  $cm^{-1}$ ): ۳۰۷۵ (w)، ۳۰۴۳ (w)، ۱۶۲۰ (w)، ۱۵۱۹ (m)، ۱۴۷۲ (s)، ۱۳۸۱ (m)، ۱۳۱۶ (m)، ۱۲۳۵ (m)، ۱۱۶۰ (s)، ۱۰۵۷ (s)، ۹۹۶ (m)، ۸۴۱ (s)، ۷۰۵ (s)، ۶۵۹ (m)، ۴۹۱ (s)، ۴۲۰ (s)، ۳۱۵ (s)، ۲۷۶ (m)، ۲۵۵ (m).

## ۳- بلورشناسی با پراش پرتو ایکس

داده‌های پراش پرتو ایکس برای کمپلکس (۱) در دمای ۲۹۸ کلوین با استفاده از تکنیک امگا اسکن در دستگاه پراش Bruker SMART مجهز شده به یک آشکارساز CCD و تکفام ساز گرافیتی  $Mo K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) جمع آوری شد. یکپارچه-سازی داده‌ها و تصحیح جذب عددی آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار SADABS انجام شد [۱۹]. ساختار به دست آمده با استفاده از روش مستقیم با نرم‌افزار SHELX-97 حل شد [۲۰]. کلیه اتم‌های غیر هیدروژنی با استفاده از مجذور مربعات ماتریکس کلی بر پایه  $F^2$  با استفاده از نرم‌افزار SHELXL به صورت آنیزوتروپی به دست آورده شد. تابع  $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$  با استفاده از مقدار  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o)^2 + (0.0399P)^2]$  کمینه شد. در این رابطه مقدار P برابر است با  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . کلیه اتم‌های هیدروژن به صورت آزاد به دست آورده شد [۲۱]. ساختار بلوری و انباشتگی این کمپلکس نیز با استفاده از نرم‌افزار مرکوری رسم شدند [۲۲]. داده‌های بلوری مربوط به کمپلکس (۱) در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- داده‌های بلوری و پارامترهای ساختاری کمپلکس (۱)

Formula	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>
Formula weight	1057.58
Temperature /K	298(2)
Wavelength $\lambda$ /Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Crystal size /mm	0.32×0.22×0.20
<i>a</i> /Å	7.7057(3)
<i>b</i> /Å	13.9836(5)
<i>c</i> /Å	18.9763(9)
$\beta$ /°	93.554(4)
Volume /Å <sup>3</sup>	2040.83(14)
<i>Z</i>	4
Density (calc.)/g.cm <sup>-1</sup>	3.442
$\theta$ ranges for data collection	2.15-25.00
F(000)	1864
Absorption coefficient	26.104
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Data collected	9552
Unique data ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3569, 0.0912
Parameters, restraints	199, 0
Final <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (Obs. data)	0.0651, 0.1542
Final <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (All data)	0.0751, 0.1848
Goodness of fit on <i>F</i> <sup>2</sup> ( <i>S</i> )	1.014
Largest diff peak and hole/e.Å <sup>-3</sup>	1.723, -1.764

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

##### ۴-۱- تهیه و بررسی طیف سنجی‌ها

کمپلکس [Au(5,5'-dmbipy)Br<sub>2</sub>][AuBr<sub>4</sub>] (۱) از واکنش نمک AuBr<sub>3</sub> با لیگاند ۵،۵'-دی‌متیل-۲،۲'-بی‌پیریدین در مخلوط حلال‌های متانول - استونیتریل، با بازده ۷۵/۶٪ تهیه شده است. نتایج تجزیه عنصری، داده‌های طیف‌های زیر قرمز، <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR این کمپلکس در قسمت تجربی آورده شده است. هم‌خوانی کامل تجزیه عنصری این کمپلکس با مقدار تئوری نشان دهنده‌ی خالص بودن و یکسان بودن بلورهای این کمپلکس می‌باشد.

در طیف زیرقرمز این کمپلکس، نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه‌های ۳۰۷۵ و ۳۰۴۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\nu(\text{C-H})$  حلقه آروماتیکی می‌باشند. همچنین نوارهای جذبی ظاهر شده در گستره‌ی ۱۶۲۰ تا ۱۰۵۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\nu(\text{C=C})$ ،  $\nu(\text{C=C})$  و  $\nu(\text{C-C})$  و ۹۹۵ تا ۴۹۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش‌های خمشی  $\delta(\text{C=C=N})$  و  $\delta(\text{C=C=C})$

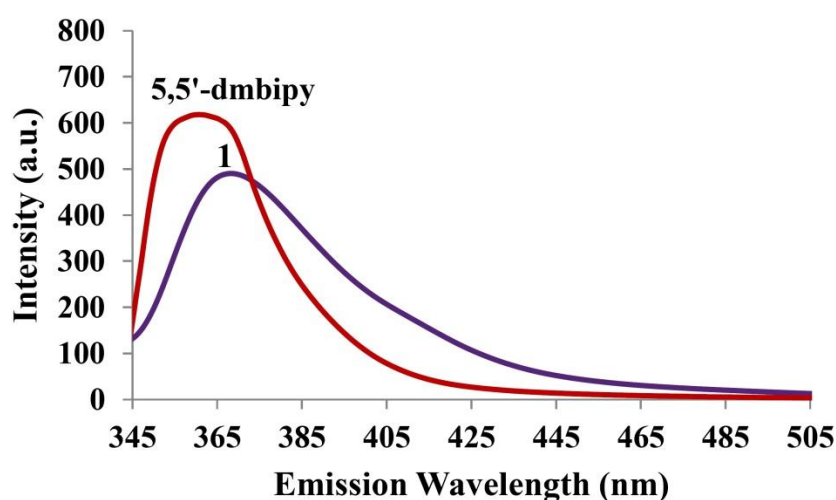
حلقه‌های پیریدینی می‌باشند [۲۳-۲۵]. علاوه بر این نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه‌های ۴۲۰ و  $315\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\nu(\text{Au-N})$  و ۲۷۶ و  $255\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\nu(\text{Au-Br})$  در کاتیون  $[\text{Au}(5,5'\text{-dmbipy})\text{Br}_2]^+$  و آنیون  $[\text{AuBr}_4]^-$  می‌باشند [۱ و ۲۶].

در طیف الکترونی این کمپلکس نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه  $331\text{ nm}$  مربوط به انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  لیگاند  $5,5'$ -دی‌متیل- $2,2'$ -بی‌پیریدین می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه  $401\text{ nm}$  نیز مربوط به انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) می‌باشد. این نوار جذبی برای کمپلکس  $[\text{Au}(4,4'\text{-dmbipy})\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$  لیگاند  $4,4'$ -دی‌متیل- $2,2'$ -بی‌پیریدین می‌باشد) مشاهده نشده است [۱].

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این کمپلکس نوار یکتایی ظاهر شده در ناحیه  $2/61\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل متصل به حلقه آروماتیک هستند. این پروتون‌ها به دلیل عدم شکافتگی به صورت یک نوار یکتایی ظاهر شده‌اند. نوار یکتایی در ناحیه  $8/74\text{ ppm}$  نیز مربوط به پروتون‌های متصل به کربنی است که بین اتم نیتروژن و کربن استخلاف شده با گروه متیل قرار دارد. این پروتون‌ها نیز به دلیل عدم شکافتگی به صورت یک نوار یکتایی ظاهر شده‌اند. دو نوار دوتایی که به ترتیب در ناحیه‌های  $8/28\text{ ppm}$  و  $8/54\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند نیز مربوط به پروتون‌های متصل به دو کربن دیگر است. این پروتون‌ها به دلیل محیط شیمیایی متفاوت با همدیگر کوپلاژ کرده و به صورت دو نوار دوتایی ظاهر شده‌اند. سطح زیر نوارها نیز در طیف این کمپلکس به ترتیب سه و یک پروتون را برای گروه‌های  $-\text{CH}_3$  و  $=\text{CH}$  نشان می‌دهند.

در طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  این کمپلکس نوار یکتایی ظاهر شده در ناحیه  $18/3\text{ ppm}$  مربوط به کربن‌های گروه متیل می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در گستره‌ی  $123/3$  تا  $146/6\text{ ppm}$  نیز مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیک هستند.

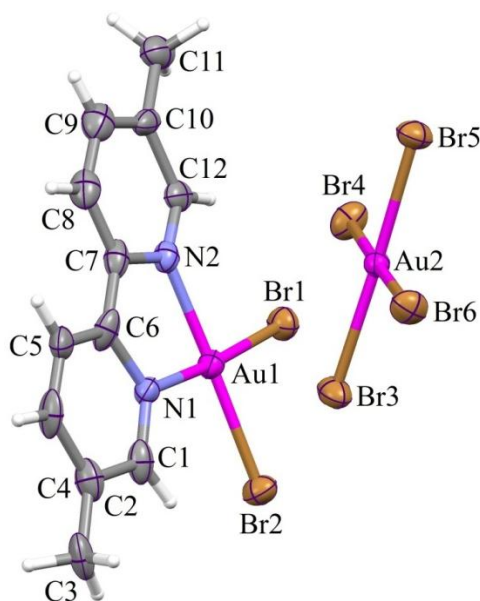
شکل ۱، طیف نشر لومینسانس کمپلکس (۱) و لیگاند آزاد  $5,5'$ -دی‌متیل- $2,2'$ -بی‌پیریدین، که در حلال استونیتریل و در دمای اتاق گرفته شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود طیف نشر لومینسانس کمپلکس (۱) و لیگاند آزاد به صورت یک نوار پهن و به ترتیب در ناحیه‌های حدود  $358$  و  $366\text{ nm}$  ظاهر شده‌اند. شکل هر دو طیف یکسان می‌باشد اما شدت نشر لومینسانس کمپلکس (۱) نسبت به لیگاند آزاد کمتر بوده و به اندازه‌ی  $8\text{ nm}$  به سمت طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی به سمت نور قرمز) جابه‌جا شده است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که نشر لومینسانس در این کمپلکس مربوط به انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  درون لیگاند (LC) می‌باشد و جابه‌جایی در نوار نشری کمپلکس ذکر شده نسبت به لیگاند آزاد، تغییر در ترازهای انرژی در لیگاند  $5,5'$ -دی‌متیل- $2,2'$ -بی‌پیریدین پس از کوئوردینه شدن آن به فلز طلا است [۲۴، ۲۷ و ۲۸].



شکل ۱- طیف نشر لومینسانس کمپلکس  $[Au(5,5'\text{-dmbipy})Br_2][AuBr_4]$  (۱) و لیگاند ۵،۵'-دی متیل-۲،۲'-بی‌پیریدین در حلال  $CH_3CN$  (به ترتیب با غلظت‌های  $2/46 \times 10^{-4} M$  و  $2/45 \times 10^{-4} M$ ) در دمای اتاق و  $\lambda_{ex} = 331 \text{ nm}$

#### ۲-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[Au(5,5'\text{-dmbipy})Br_2][AuBr_4]$ (۱)

جدول ۲، طول و زاویه‌های پیوندی و شکل ۲، ساختار بلوری کمپلکس  $[Au(5,5'\text{-dmbipy})Br_2][AuBr_4]$  (۱) را نشان می‌دهند. این کمپلکس از یک قسمت کاتیونی،  $[Au(5,5'\text{-dmbipy})Br_2]^+$  و یک قسمت آنیونی،  $[AuBr_4]^-$  تشکیل شده است. در قسمت کاتیونی این کمپلکس، به هر اتم طلا دو اتم نیتروژن از یک لیگاند ۵،۵'-دی متیل-۲،۲'-بی‌پیریدین و دو اتم برم کوئوردینه شده و تشکیل یک مربع کمی پیچ‌خورده را نموده است. در قسمت آنیونی این کمپلکس نیز به هر اتم طلا چهار اتم برم کوئوردینه شده و تشکیل یک مربع کمی پیچ‌خورده را نموده است. میانگین اندازه‌ی طول پیوند Au-N در این کمپلکس برابر با  $210.45(18) \text{ \AA}$  و میانگین اندازه‌ی طول پیوندهای Au-Br در قسمت کاتیونی  $[Au(5,5'\text{-dmbipy})Br_2]^+$  و قسمت آنیونی  $[AuBr_4]^-$  به ترتیب برابر با  $238.05(3) \text{ \AA}$  و  $241.9(3) \text{ \AA}$  می‌باشد. زاویه پیوندی N1-Au1-N2 برابر  $81.08(8)^\circ$  بوده که به دلیل بسته بودن زاویه‌ی پیوندی در لیگاند ۵،۵'-دی متیل-۲،۲'-بی‌پیریدین از بقیه زاویه‌های پیوندی در کاتیون کوچک‌تر می‌باشد. اندازه‌ی زاویه‌های پیوندی دیگر در قسمت کاتیون در گستره‌ی  $95.0(6)^\circ$  تا  $177.6(6)^\circ$  می‌باشد. همچنین اندازه‌ی زاویه‌های پیوندی در قسمت آنیون نیز در گستره‌ی  $89.41(10)^\circ$  تا  $178.11(11)^\circ$  می‌باشد. از مقایسه‌ی زاویه‌های پیوندی در قسمت‌های کاتیونی و آنیونی مشاهده می‌شود که پیچ‌خوردگی از حالت مربع مسطح در قسمت کاتیونی نسبت به قسمت آنیونی بیشتر است. اندازه طول و زاویه‌های پیوندی در این کمپلکس با اندازه طول و زاویه‌های پیوندی در کمپلکس  $[Au(4,4'\text{-dmbipy})Br_2][AuBr_4]$  هم‌خوانی دارد [۱].



شکل ۲- ساختار بلوری کمپلکس (۱)

جدول ۲- طول و زاویه‌های پیوندی در کمپلکس (۱)

Au1-N1	2.052(18)	N1-Au1-Br1	96.6(5)
Au1-N2	2.038(18)	N2-Au1-Br2	95.0(6)
Au1-Br1	2.377(3)	N1-Au1-Br2	176.0(5)
Au1-Br2	2.384(3)	Br1-Au1-Br2	87.47(10)
Au2-Br3	2.409(3)	Br3-Au2-Br6	89.41(10)
Au2-Br6	2.414(2)	Br3-Au2-Br5	178.06(12)
Au2-Br5	2.424(3)	Br6-Au2-Br5	90.44(11)
Au2-Br4	2.429(3)	Br3-Au2-Br4	90.46(11)
N1-Au1-N2	81.0(8)	Br6-Au2-Br4	178.11(11)
N2-Au1-Br1	177.6(6)	Br5-Au2-Br4	89.75(12)

جدول ۳، اندازه‌های طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی و شکل ۳، انباشتگی کمپلکس (۱) را در سلول واحد نشان می‌دهند. در

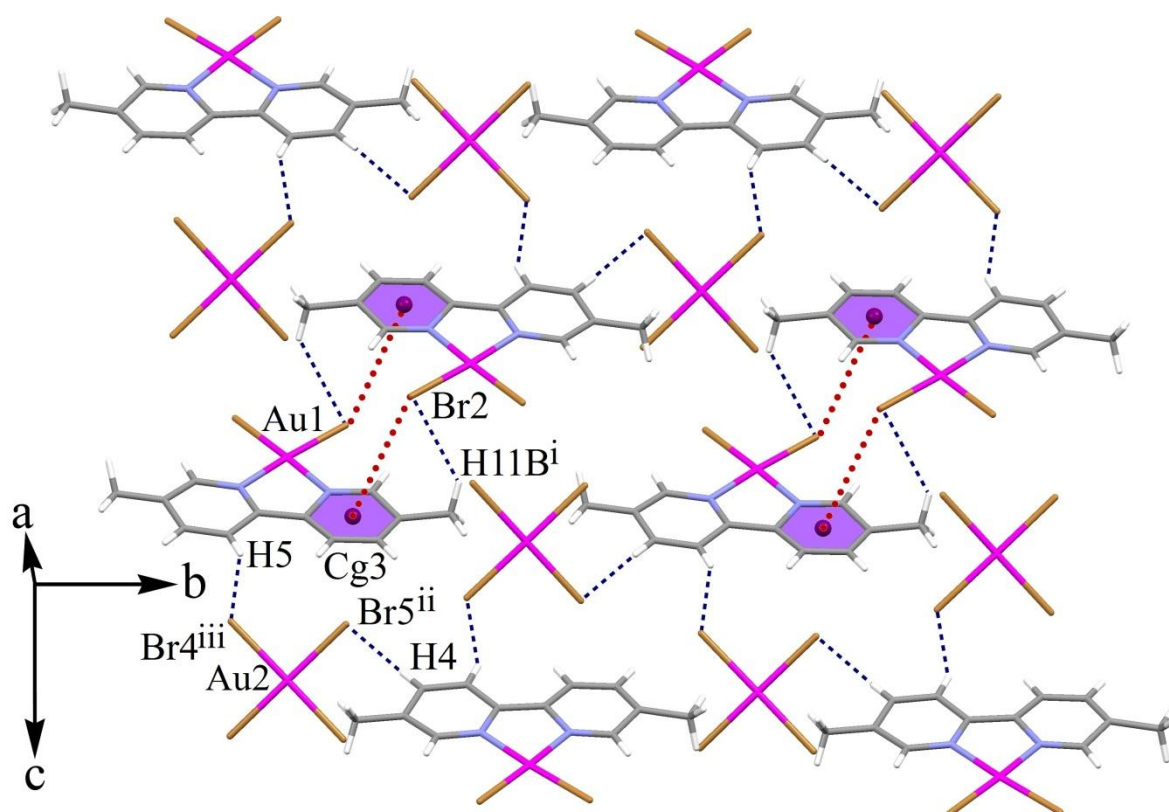
این کمپلکس پیوندهای هیدروژنی C-H...Br و برهم‌کنش‌های  $\pi$ ...Br (بین اتم Br2 و حلقه پیریدینی، N2/C7-

C10/C12) با فاصله  $4/0.59 \text{ \AA}$  وجود دارند. این پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های ذکر شده موجب پایداری ساختار

بلوری این کمپلکس می‌شوند.

جدول ۳- اندازه‌های طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس (۱)

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symmetry codes
C4-H4...Br5	0.93	2.905(3)	3.83(3)	177	-1+x,1+y,z
C5-H5...Br4	0.93	2.397(3)	3.78(3)	152	-1/2-x,-1/2+y,1/2-z
C11-H11B...Br2	0.96	3.011(3)	3.38(3)	137	-x,2-y,-z



شکل ۳- انباشتگی کمپلکس (۱) در سلول واحد. پیوندهای هیدروژنی C-H...Br با خطوط آبی و برهم‌کنش‌های  $\text{Br}\dots\pi$  با خطوط قرمز رنگ مشخص شده‌اند. کدهای تقارن:  $\text{ii} = -1+x, 1+y, z$ ;  $\text{i} = -x, 2-y, -z$  و  $\text{iii} = -1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

## ۵- اطلاعات تکمیلی

کمپلکس (۱) با شماره ۱۵۳۲۳۶۹ در مرکز داده‌های بلوری کمبریج ثبت شده است (CCDC). اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این کمپلکس در پایگاه اینترنتی [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) قابل دسترس می‌باشد.

## ۶- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی کمپلکس جدید  $[\text{Au}(5,5'\text{-dmbipy})\text{Br}_2][\text{AuBr}_4]$  (۱) تهیه و سپس به‌وسیله‌ی تجزیه‌ی عنصری و تکنیک‌های متعدد طیف‌سنجی مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت. علاوه بر این ساختار بلوری آن به‌وسیله‌ی پراش پرتو-X تعیین شد. مطالعات بلورشناسی نشان داد که ساختار بلوری این کمپلکس به‌وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی  $\text{C-H}\dots\text{Br}$  و برهم‌کنش‌های  $\text{Br}\dots\pi$  پایدار شده است. علاوه بر این بررسی‌های طیف‌سنجی لومینسانس برای این کمپلکس و لیگاند ۵،۵'-دی‌متیل-۲،۲'-بی‌پیریدین نشان داد که شدت نشر کمپلکس در حلال استونیتریل نسبت به لیگاند آزاد کمتر است اما نشر آن به اندازه‌ی ۸ nm به‌سمت طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی به سمت نور قرمز) جابه‌جا شده است.



## تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه فرهنگیان صمیمانه تشکر می نماید.

## ۷- منابع

- [1] V. Amani, A. Abedi, S. Ghabeshi, H. R. Khavasi, S. M. Hosseini, N. Safari, *Polyhedron*, **79** (2014) 104.
- [2] C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, C. M. Sung, L. F. Faucette, K. Muirhead, S. T. Crooke, *Cancer Res.*, **45** (1985) 32.
- [3] S. T. Crooke, C. K. Mirabelli, *Am. J. Med.*, **75** (1983) 109.
- [4] L. Ronconi, L. Giovagnini, C. Marzano, F. Bettio, R. Graziani, G. Pilloni, D. Fregona, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 1867.
- [5] L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Macca, A. Trevisan, D. Fregona, *J. Med. Chem.*, **49** (2006) 1648.
- [6] L. Messori, F. Abbate, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, E. Mini, T. Mazzei, S. Carotti, T. ÓConnell, P. Zanello, *J. Med. Chem.*, **43** (2000) 3541.
- [7] P. Shi, Q. Jiang, J. Lin, Y. Zhao, L. Lin, Z. Guo, *J. Inorg. Biochem.*, **100** (2006) 939.
- [8] A. Casini, M. C. Diawara, R. Scopelliti, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Dalton Trans.*, **39** (2010) 2239.
- [9] K. Palanichamy, A. C. Ontko, *Inorg. Chim. Acta*, **359** (2006) 44.
- [10] A. G. Ortiz, H. Dulk, J. Brouwer, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.*, **101** (2007) 1922.
- [11] T. Yang, C. Tu, Zhang, L. Lin, X. Zhang, Q. Liu, J. Ding, Q. Xu, Z. Guo, *Dalton Trans.*, (2003) 3419.
- [12] P. Shi, Q. Jiang, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Lin, L. Lin, J. Ding, Z. Guo, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **100** (2006) 745.
- [13] F. Abbate, P. Orioli, B. Bruni, G. Marcon, L. Messori, *Inorg. Chim. Acta*, **311** (2000) 1.
- [14] C. Gabbiani, A. Casini, L. Messori, *Gold Bulletin*, **40** (2007) 73.
- [15] G. Marcon, S. Carotti, M. Coronello, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, T. Mazzei, M. A. Cinellu, G. Minghetti, *J. Med. Chem.*, **45** (2002) 1672.
- [16] M. A. Ivanov, M. V. Puzyk, K. P. Balashev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **73** (2003) 1821.
- [17] J. A. T. O'Neill, G. M. Rosair, A. L. Lee, *Catal. Sci. Technol.*, **2** (2012) 1818.
- [18] J. Li, J. Hu, Y. Gu, F. M. T. Li, G. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **340** (2011) 53.
- [19] G.M. Sheldrick. SADABS, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA (1998).
- [20] Bruker, APEX2 Software Package, Version 2.0-1, Bruker AXS Inc, Madison (2005).

- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.1, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison (1998).
- [22] Mercury 1.4.1, Copyright Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (2001).
- [23] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, M. Akkurt, *Polyhedron*, **28** (2009) 3026.
- [24] S. N. Ostad, A. Abedi, V. Amani, P. Karimi, S. Heydarnezhad, *J. Iran. Chem. Soc.*, **13** (2016) 1417.
- [25] F. Shahbazi-Raz, V. Amani, E. Bahojb Noruzi, N. Safari, R. Boča, J. Titiš, B. Notash, *Inorg. Chim. Acta* **435** (2015) 262.
- [26] R. Alizadeh, S. Hafezeffati, V. Amani, H. R. Khavasi, K. Harms, *Monatsh Chem.*, **146** (2015) 581.
- [27] V. Amani, R. Ahmadi, M. Naseh, A. Ebadi, *J. Iran. Chem. Soc.*, **14** (2017) 635.
- [28] A. S. Delbari, A. S. Shahvelayati, V. Jodaian, V. Amani, *J. Iran. Chem. Soc.*, **12** (2015) 223.