



لیگاندهای بازشیف دودندانه ای NO به عنوان پیش ماده برای تهیه پلیمرهای بازشیف و کمپلکسهای پلیمری آنها

غلامرضا خلیلی^{۱*}، علی اکبر دهنوخلجی^۲، سید علی پورموسوی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۲- دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۳- دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

* Mohsenkhalili321@gmail.com

ارسال: مهر ماه ۹۷ پذیرش: آذر ماه ۹۷

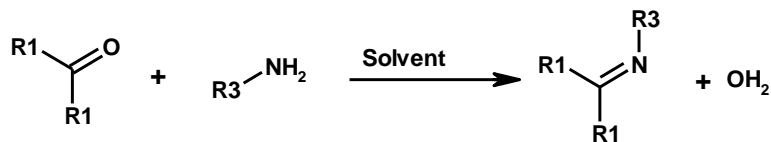
چکیده

در این مقاله، ابتدا از واکنش تراکمی بین ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزالدهید و ۱-۴-بوتان دی آمین در حلال متانول و در شرایط تقطیر برگشتی، لیگاند بازشیف مونومری $L=(3-EtO-4-OH-ba)_2bn=bis(3-1)$ Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde-1,4-butanediamine تهیه شد. در ادامه از واکنش آن با فرمالدهید و باریتوریک اسید یا پیرازین در حلال دی متیل سولفو کسید و در محیط قلبایی پلیمرهای بازشیف BF-L و PF-L تهیه شدند. از واکنش نمک $Cu(CH_3COO)_2$ با هر یک از پلیمرهای بازشیف BF-L و PF-L، کمپلکس پلیمری آنها تهیه شد. تمامی ترکیبات به کمک طیف سنجی های ارتعاشی (FT-IR) و الکترونی (UV-Vis) و آنالیز حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفتند. هم چنین منومر بازشیف و پلیمرهای آن توسط رزونانس مغناطیس نیز شناسایی شدند. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد که با کوئوردینه شدن پلیمرهای بازشیف به یون فلزی و تبدیل آن ها به کمپلکسهای پلیمری و هم چنین جایگزین کردن گروه پیرازین به جای باریتوریک اسید پایداری حرارتی افزایش پیدا می کند.

کلمات کلیدی: پلیمر بازشیف، آنالیز حرارتی، باریتوریک اسید، پیرازین، کمپلکس.

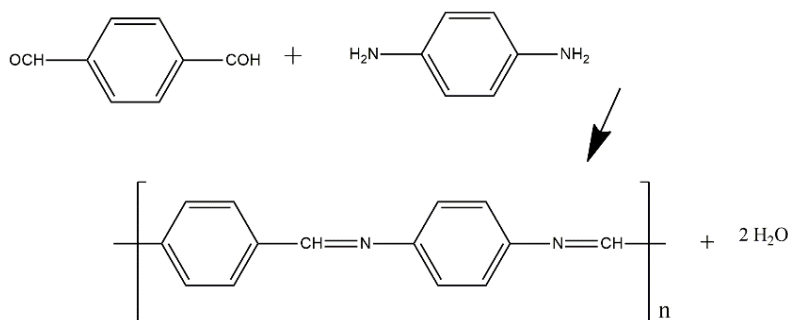
۱- مقدمه

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد بازهای شیف می گذرد. این ترکیبات نخستین بار توسط دانشمند آلمانی هوگوشیف تهیه و به افتخار وی به این اسم شناخته می شوند [۱]. لیگاندهای بازشیف از تراکم آمین های نوع اول با ترکیبات کربونیل دار حاصل می شوند [۲]. گروه عاملی مشخصه بازشیف ها $C=N$ می باشد که آزومتین یا ایمین نامیده می شود. نمای کلی واکنش تشکیل بازشیف در شکل ۱ ارائه شده است



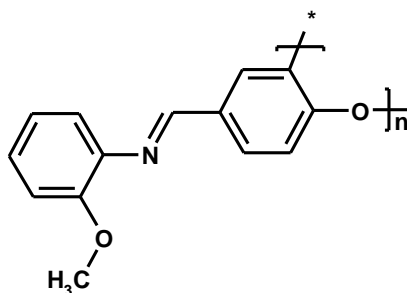
شکل ۱- شمای کلی تهیه بازشیف

پلیمرهای بازشیف یا پلی‌آزومتین‌ها برای اولین بار توسط آدامز و همکارانش در سال ۱۹۲۳ از واکنش ترفتالدهید، بنزیدین و دی‌آنیزیدین به دست آمد. خواص حرارتی بسیار بالا، خواص مکانیکی عالی، خواص نوری و مغناطیسی و ... از ویژگی‌های مهمی است که می‌توان برای این دسته از پلیمرها برشمرد. پلیمریزاسیون تراکمی که پلیمریزاسیون رشد مرحله‌ای نیز نامیده می‌شود، شامل واکنش بین هر دو گونه (مونومر، دایمر، تریمر) برای ایجاد یک درشت مولکول است. پلی‌ایمین‌ها که از واکنش تراکمی بین یک دی‌آلدهید با دی‌آمین تهیه می‌شوند، دارای پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در ساختمان اصلی خود هستند، شکل ۲، [۳].



شکل ۲- تهیه پلی‌ایمین حاصل از ترفتالدهید و پارا-فنیل دی‌آمین [۳]

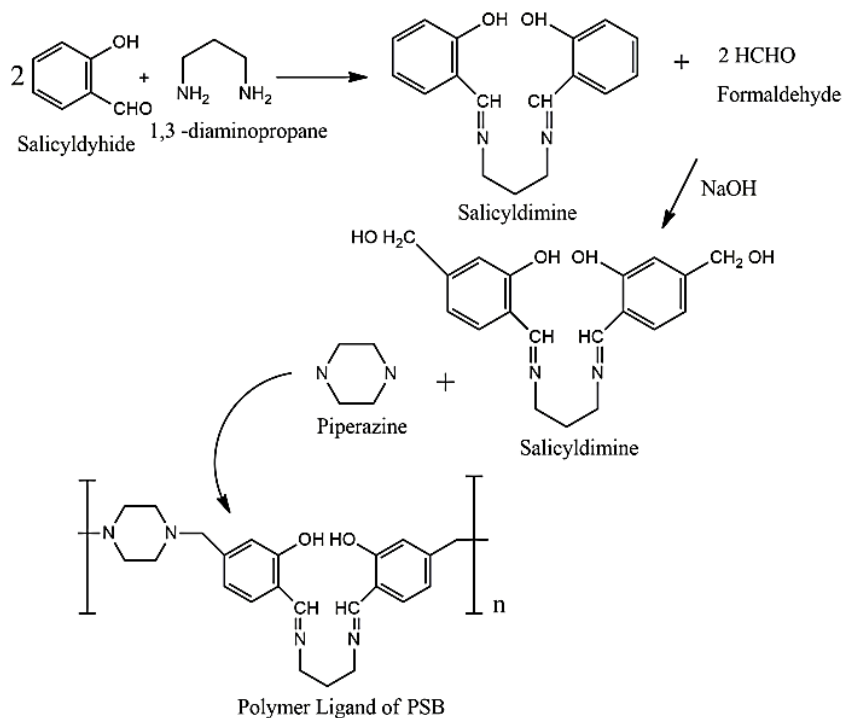
مهم‌ترین روش برای تهیه پلیمرهای بازشیف، پلیمریزاسیون تراکمی اکسایشی است [۴-۷]. مزیت این روش استفاده از اکسنده-هایی قابل دسترس و ارزان همچون NaOCl و H_2O_2 می‌باشد [۶-۹]. در شکل ۳ شمای پلیمر بازشیف تهیه شده به کمک این روش نشان داده شده است. حضور فلز در کمپلکس‌های پلیمری باعث به وجود آمدن خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی در این گونه از مواد شده که باعث جلب توجه بسیاری از دانشمندان به خود شده است. هم‌چنین قرار گرفتن فلز باعث ایجاد خواص مکانیکی جدید و افزایش کارایی‌های این گونه از مواد نیز شده است [۸]. پلیمرهای حاوی فلز کاربردهای مختلفی در زمینه‌های فراوانی مثل کنترل آلودگی، تهیه ترکیبات آلی و پلیمرهای پیوندی و ... دارند [۸].



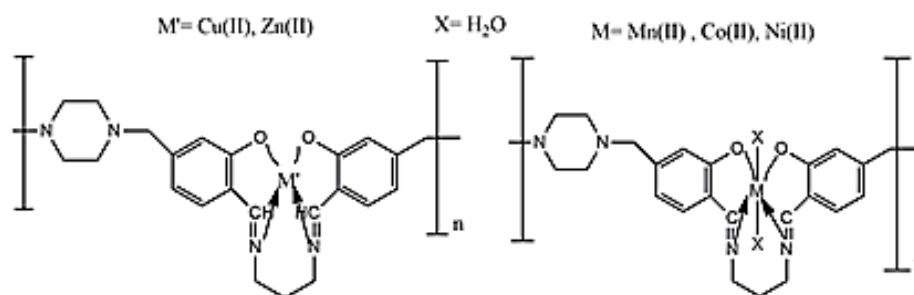
شکل ۳- تشکیل پلیمرهای بازشیف به کمک روش پلیمریزاسیون تراکمی اکسایشی [۷]

از جمله مشکلات این دسته از پلیمرها می‌توان به شناسایی سخت این مواد به دلیل انحلال‌پذیری بسیار کم آن‌ها اشاره کرد [۱۵]-[۹]. هم‌چنین پلیمرهای بازشیف آروماتیک به دلیل وجود حلقه پایدار بیشتری را از خود نشان می‌دهند [۹-۱۵]. ارزش و اهمیت کمپلکس‌های بازشیف پلیمری به دلیل خواص و کاربردهای چشم‌گیر آن‌ها توجه بسیاری از دانشمندان را به خود معطوف کرده است. نیشات و همکارانش [۱۴-۱۰] از واکنش لیگاند بازشیف چهاردندانه‌ای N_2O_2 در حضور فرمالدئید و در محلول قلیایی ابتدا استخلاف CH_2OH را روی لیگاند بازشیف قرار داده، سپس در حضور باریتوریک اسید یا پیرازین پلیمرهای بازشیف

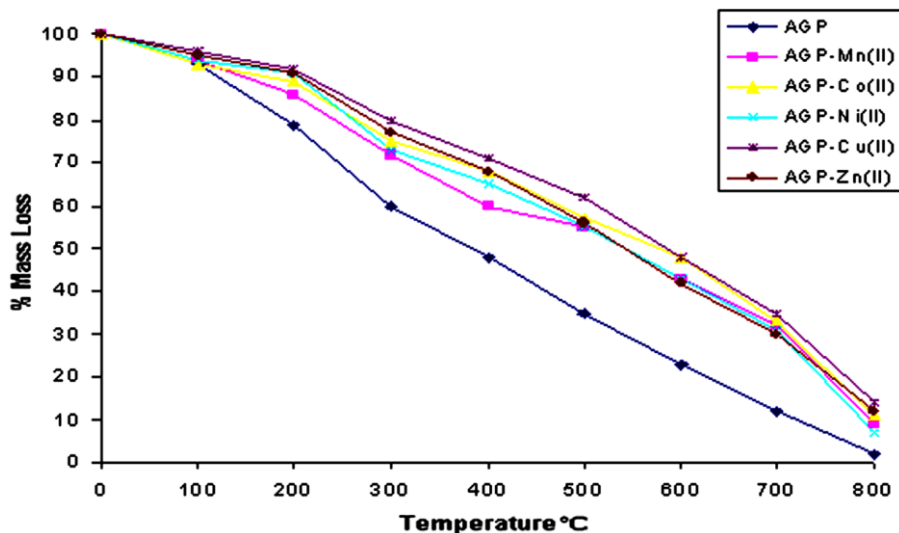
مربوطه را تهیه کردند (شکل ۴). در ادامه از واکنش پلیمرهای تهیه شده در حضور نمک مناسب فلزی، کمپلکس‌های پلیمری مورد نظر را تهیه و آنها را شناسایی کردند (شکل ۵). خواص حرارتی کمپلکس‌های مربوطه در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که حضور یون‌های فلزی در لیگاند پلیمری، پایداری حرارتی بیشتری را باعث می‌شود. همچنین در بین کمپلکس‌های پلیمری، مقدار پایداری حرارتی بیشتری برای کمپلکس مس مشاهده می‌شود که در بازه دمایی بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن کمتری را نسبت به بقیه یون‌ها داراست.



شکل ۴- شمای کلی پلیمر بازشیف توسط نیشات و همکاران [۱۶]

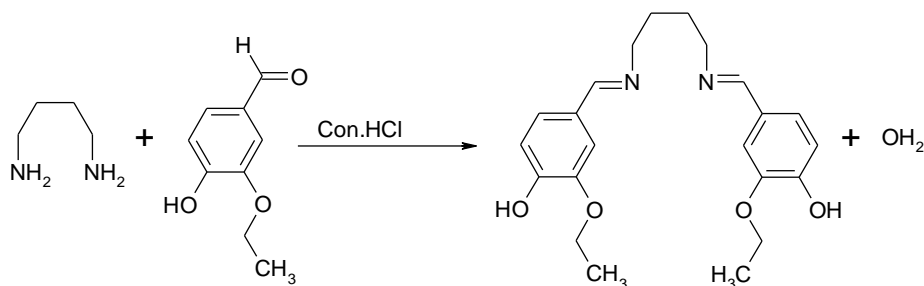


شکل ۵- شمای کلی کمپلکس‌های پلیمری بازشیف توسط نیشات و همکاران [۱۶]



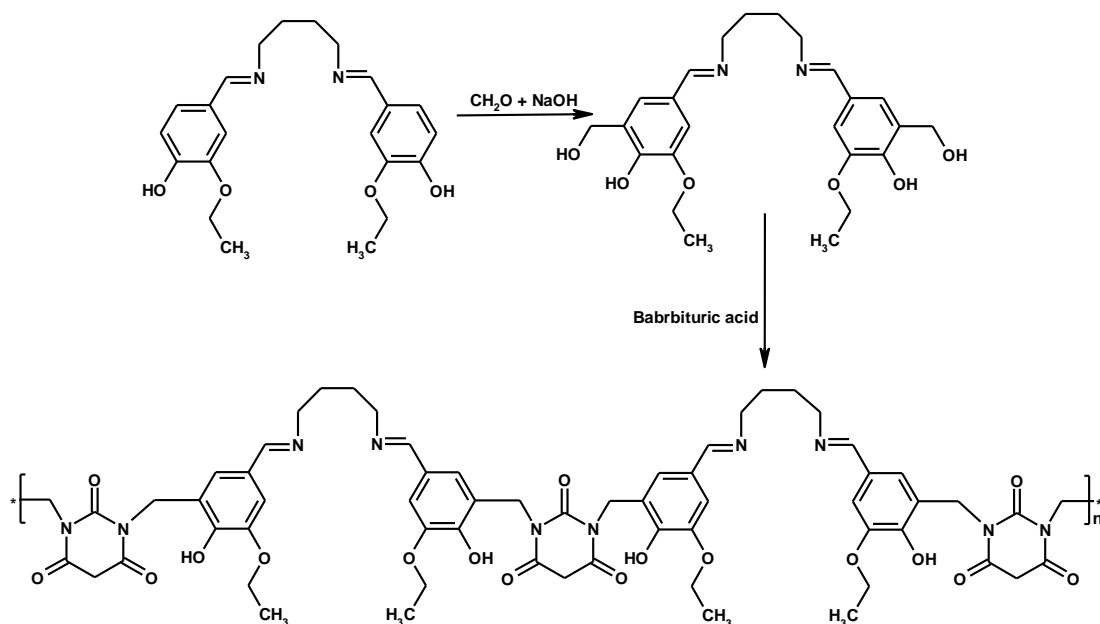
شکل ۶- طیف آنالیز حرارتی لیگاند پلیمری و کمپلکس‌های آن [۱۶]

مطالعات نیشات و همکارانش نشان می‌دهد که در اکثر مواقع موقعیت اورتو نسبت به گروه هیدروکسی (OH) در روی حلقه فنیل مستعد حمله توسط فرمالدهید بوده، لذا پلیمری شدن این لیگاند‌ها از این موقعیت انجام خواهد شد. نوع پل استفاده شده برای تهیه پلیمر بازشیف (باریتوریک اسید [۱۱ و ۱۷]، پیرازین [۱۳-۱۶]، آدیپول کلرید [۱۰] و ۲-تیوباریتوریک اسید [۱۲]) نقش چندانی در حلالیت، پایداری و ساختار پلیمر ندارد. خواص ضد میکروبی لیگاند‌های پلیمری بازشیف تهیه شده و کمپلکس‌های آنها، نشان می‌دهد که کمپلکس‌ها خواص ضد میکروبی بهتری نسبت به لیگاند آزاد نشان می‌دهند. هدف از این تحقیق، تهیه مونومر بازشیف از واکنش بین ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزآلدهید و بوتان-۱-۴-دی‌آمین (شکل ۷) و در ادامه تهیه دو نوع پلیمر بازشیف به همراه کمپلکس‌های پلیمری مس (II) آن‌ها (شکل‌های ۱۰-۸) و بررسی و مقایسه خواص حرارتی هر یک از آن‌ها می‌باشد.

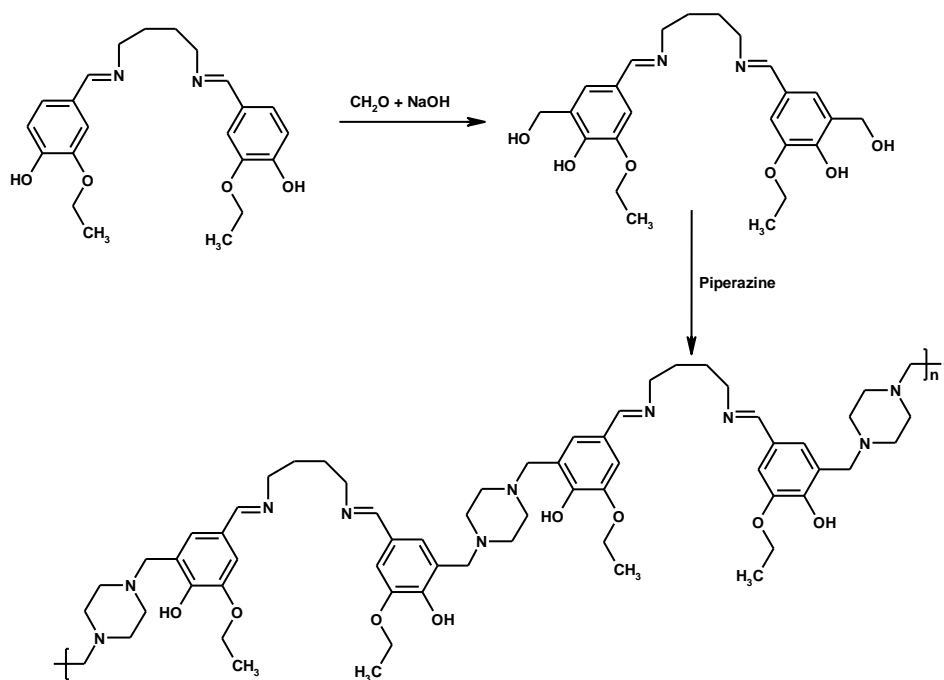


شکل ۷- شمای کلی تهیه مونومر بازشیف از واکنش بین ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزآلدهید و بوتان-۱-۴-دی‌آمین

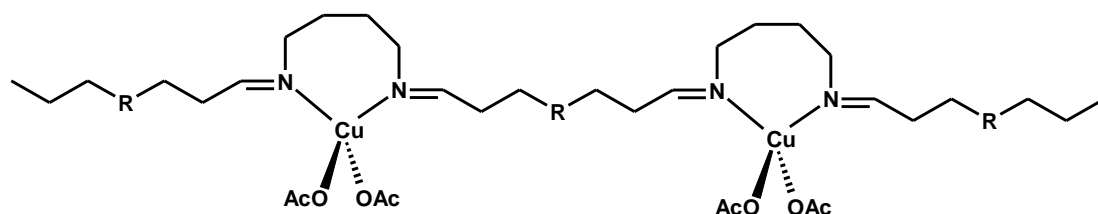
در این تحقیق، بر خلاف کارهای نیشات و همکارانش [۱۱-۱۷]، گروه هیدروکسی (OH) نسبت به گروه آلدهیدی در موقعیت ۴ قرار دارد. همچنین روی یکی از موقعیت‌های اورتوی گروه هیدروکسی استخلاف اتوکسی (-OC₂H₅) قرار دارد.



شکل ۸- شمای کلی تهیه پلیمر بازشیف BF-L



شکل ۹- شمای کلی تهیه پلیمر بازشیف PF-L



شکل ۱۰- شمای ساده‌ای از کوئوردینه شدن اتم‌های نیتروژن به مرکز فلزی $M = Cu(II)$

۲- مواد و روش ها**۲-۱- مواد**

تمامی مواد مورد استفاده در این مقاله از شرکت های تجاری مرک و آلدريج تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند.

۲-۲- دستگاه ها

برای شناسایی ترکیبات از دستگاه های زیر استفاده شده است. طیف های ارتعاشی با استفاده از دستگاه FT-IR پیکین المر مدل RX1 در ناحیه 4000-400 cm^{-1} و با استفاده از قرص KBr ثبت شدند. طیف های الکترونی با استفاده از دستگاه PG Bruker DRX-250 Instrument در ناحیه 900-200 nm و طیف های رزونانس مغناطیس هسته با استفاده از دستگاه Bruker DRX-250 AVANCE و در حلال DMSO-d6 گرفته شدند. آنالیز وزن سنجی نمونه ها با استفاده از دستگاه PerkinElmer TGA/DTA lab system 1 و در اتمسفر آرگون از دمای اتاق تا دمای ۷۵۰ درجه گرفته شدند.

۲-۳- تهیه مونومر بازشیف L = (3-Eto-4-OH-ba)2bn

مونومر بازشیف L از واکنش ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزالدهید و ۴،۱-بوتان دی آمین به نسبت های مولی ۱:۲ تشکیل شد. ابتدا (۶/۶۴ گرم، ۰/۰۴ مول) ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزالدهید با ترازوی دیجیتال در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری وزن شد و سپس به آن به مقدار ۵۰-۴۰ میلی لیتر حلال اتانول اضافه شد. به محلول در حال هم خوردن به آرامی مقدار (۱/۸ گرم، ۰/۰۲ مول) ۴،۱-بوتان دی آمین که از پیش در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شده است، افزوده شد. دمای هیتر به طور تقریبی روی ۳۰ °C تنظیم شد. به مخلوط واکنش مقدار ۰/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ قطره قطره برای پیشرفت واکنش اضافه شد. پس از مدت زمان ۳ الی ۴ ساعت هم خوردن، رسوب زرد رنگ تشکیل شده صاف گردید و به کمک متانول سرد چندین مرتبه شستشو داده شد. در انتها، رسوبات حاصل در مجاورت هوا و روی شیشه ساعت خشک شد، شکل ۷.

۲-۴- تهیه پلیمر BF-L

مقدار ۰/۸۴ گرم (۰/۰۲ مول) مونومر L در حداقل حلال DMF حل شد و به همراه ۰/۵ میلی لیتر (۰/۰۴ مول) فرمالدهید به بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتری تجهیز شده به دماسنج و مبرد، منتقل شد. به مخلوط چند قطره محلول سدیم هیدروکسید ۴۰٪ اضافه شد. مخلوط در دمای ۶۵ °C به مدت ۳ ساعت تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. سپس ۰/۲۶ گرم (۰/۰۴ مول) باربیتوریک اسید که در حداقل DMF حل شد به مخلوط بالا منتقل شد. دما را تا ۸۰ °C بالا برده و سپس به مدت ۲۴ ساعت تقطیر برگشتی انجام شد. رسوب حاصل در این مرحله چندین بار با استون شسته شد و در مجاورت هوا خشک شد، شکل ۸.

۲-۵- تهیه پلیمر PF-L

به داخل یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتری به همراه دماسنج و مبرد، مقدار ۰/۸۴ گرم (۰/۰۲ مول) مونومر L که در حداقل DMF حل شده به همراه ۰/۵ میلی لیتر (۰/۰۴ مول) فرمالدهید، اضافه شد. چند قطره سدیم هیدروکسید ۴۰٪ به عنوان کاتالیزور به بالن اضافه شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵ °C تقطیر برگشتی شد. پس از آن مقدار ۰/۳۵ گرم (۰/۰۴ مول) پیرازین که در حداقل DMF حل شد به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس تا دمای نزدیک به ۸۵ °C به مدت ۲۴ ساعت تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. با استفاده از کاغذ صافی و قیف شیشه ای رسوب حاصل صاف و با استون چندین بار شستشو و در دسیکاتور خشک شد، شکل ۹.

۲-۶- تهیه کمپلکس $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

مقدار ۱/۲ گرم پلیمر بازشیف BF-L در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری به همراه ۳۰ میلی لیتر DMF اضافه شد. به مخلوط بالا مقدار ۰/۱ گرم، نمک فلزی مس (II) استات ۱ آبه حل شده در ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید، قطره قطره اضافه شد. محلول به مدت ۴ ساعت در دمای محیط هم خورد و سپس صاف شد. رسوب به دست آمده با استون شسته و در مجاورت هوا خشک شد. شمای ساده‌ای از کوئوردینه شدن اتم‌های نیتروژن به مرکز مس در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

۲-۷- تهیه کمپلکس $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

به یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۱/۰ گرم پلیمر بازشیف PF-L حل شده در ۳۰ میلی لیتر DMF، مقدار ۰/۱ گرم نمک فلزی مس (II) استات ۱ آبه حل شده در ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید، آرام آرام اضافه شد. محلول به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم خورد. محصول صاف و چندین با حلال استون شستشو و در دسیکاتور خشک شد، شکل ۱۰.

۳- بحث و نتیجه گیری

در این مقاله ابتدا لیگاند بازشیف مونومری L تهیه و در ادامه به کمک واکنش پلیمریزاسیون در مجاورت فرمالدهید و باریتوریک اسید و پیرازین در حلال دی متیل فرمامید پلیمرهای بازشیف BF-L و PF-L تهیه و شناسایی شدند. سپس از واکنش پلیمر تهیه شده با نمک استات مس (II) در حلال دی متیل فرمامید کمپلکس های پلیمری مس (II) مربوطه تهیه و شناسایی شدند. در ادامه نتایج حاصل از شناسایی ترکیبات به کمک تکنیک های FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، Uv-vis و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA-DTA) شناسایی شدند. حلالیت پلیمرهای تهیه شده به همراه کمپلکس ها بسیار کم بوده و تنها در حلال هایی مانند دی متیل فرمامید و دی متیل سولفو کساید با حرارت دادن و به مقدار کمی حل می شوند. در صورتی که مونومرهای بازشیف حلالیت خوبی در اکثر حلال ها مانند استون، کلروفرم، استونیتریل و غیره دارند.

۳-۱- طیف ارتعاشی (FT-IR)

فرکانس کششی ترکیبات سنتز شده در جدول ۱ دسته بندی شد. در این طیف، گروه عاملی $\text{C}=\text{N}$ شاخصترین پیک نسبت به بقیه پیکها است. فرکانس کششی گروه عاملی آزومتین برای مونومر در ناحیه 1634 cm^{-1} ظاهر شده است. عدم وجود پیک-های مربوط به گروههای آمینی NH_2 و کربونیلی $\text{C}=\text{O}$ در طیف ارتعاشی خود دلیلی بر تشکیل گروه آزومتین یا ایمینی ($\text{C}=\text{N}$) و نهایتا بازشیف مونومری میباشد. پیک ظاهر شده در ناحیه 1668 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه $\text{C}=\text{N}$ برای پلیمر BF-L و PF-L میباشد. پیک گروه باریتوریک اسید ظاهر شده در طیف ارتعاشی پلیمر BF-L خود دلیلی بر تشکیل این پلیمر میباشد. همچنین جابهجایی پیکها برای پلیمر PF-L نیز گواه بر این موضوع است. پیک جدید M-N برای کمپلکسهای پلیمری مربوط به پیوند فلز- نیتروژن میباشد که در ناحیههای پایین مشاهده شده است، جدول ۱. گروههای عاملی فنولی در نزدیکی فرکانس 3400 cm^{-1} ، هیدروژنهای گروه آلیفاتیکی CH در ناحیههای بین 3000 cm^{-1} و 2800 و همچنین پیوند آروماتیک $\text{C}=\text{C}$ در فرکانس بین 1550 cm^{-1} - 1400 مربوط به حلقه در همهی ترکیبات مشاهده می-شود، جدول ۱.

جدول ۱- بررسی طیف IR برای مونومر، پلیمر و کمپلکس مس

| گروه‌های عاملی | | | | | | | | ترکیب |
|----------------|---------------|------|---------------|--------------|--------------|-------|------|----------|
| M-N | C-O | C=O | C-O-C | C=C | CH(asym-sym) | Ar-OH | C=N | |
| - | - | - | ۱۳۰۹ | ۱۵۵۰ ۱۴۰۰ | ۲۸۰۰-۳۰۰۰ | ۳۶۶ | ۱۶۳۴ | L |
| - | - | ۱۶۶۸ | ۱۳۴۲ | ۱۴۵۲ | ۲۸۰۰-۳۰۰۰ | ۳۴۱۰ | ۱۶۶۸ | BF-L |
| - | - | - | -۱۳۰۰ ۱۰۰۰ | ۱۵۶۷ | ۲۸۰۰-۳۰۰۰ | ۳۴۱۰ | ۱۶۳۰ | PF-L |
| ۵۱۵ | -۱۳۰۰ ۱۰۰۰ | ۱۶۶۰ | - | ۱۴۸۵ | ۲۸۰۰-۳۰۰۰ | ۳۴۰۸ | ۱۶۰۷ | Cu(BF-L) |
| ۵۸۰ | -۱۳۰۰ ۱۰۰۰ | - | -۱۳۰۰ ۱۰۰۰ | ۱۵۶۵ | ۲۸۰۰-۳۰۰۰ | ۳۴۰۸ | ۱۶۱۰ | Cu(PF-L) |

۲-۳- طیف الکترونی (Uv-vis)

اسپکتروسکوپی جذب الکترونی Uv-vis انتقالات الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به گروه C=N و $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به حلقه فنولی برای نمونه مونومر L، پیک جذب به ترتیب در ۳۴۸ و ۳۰۵ nm و همچنین برای پلیمر BF-L، به ترتیب پیک در ۳۵۱ و ۳۰۷ nm را نشان می‌دهد، جدول ۲. این انتقالات برای پلیمر PF-L به ترتیب ۳۶۹ و ۳۵۸ nm می‌باشند. انتقال $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به گروه ایمینی برای نمونه پلیمری نسبت به مونومر اولیه شیفت قرمز پیدا کرده و به سمت طول موج‌های بالاتر منتقل شده است. تغییر در محل ظاهر شدن انتقالات الکترونی در پلیمر نسبت به مونومر خود دلیلی بر تشکیل پلیمر می‌باشد. در کمپلکس‌های پلیمری مس نیز انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به گروه ایمینی و $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به حلقه فنولی مشاهده گردید. دسته انتقالات جدید مربوط به میدان لیگاند (d-d) فلز برای طیف الکترونی کمپلکس‌های نیکل و مس نیز در ناحیه بین ۸۰۰-۴۰۰ nm مشاهده می‌شود. از شدت پیک‌ها در طیف‌های مربوط به کمپلکس مس و همچنین پلیمر بازشیف نسبت به مونومر اولیه کاسته شده است که علت آن انحلال پذیری کم این ترکیبات در حلال است.

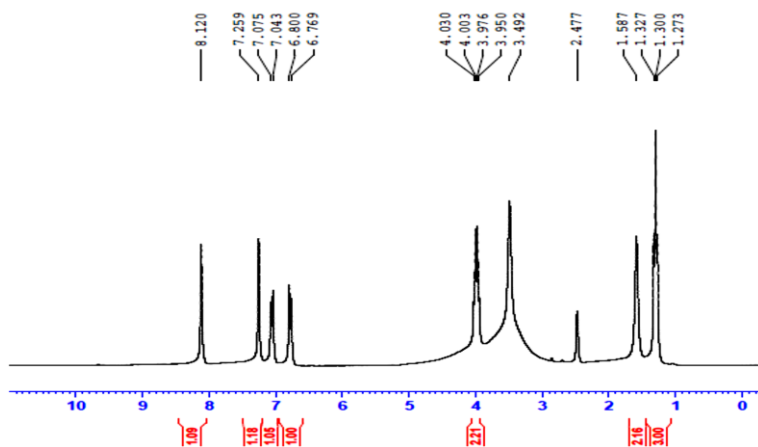
جدول ۲- طیف Uv-vis

| ترکیب | $n \rightarrow \pi^*$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | d-d |
|--------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------|
| L | ۳۴۸ | ۳۰۵ | - |
| BF-L | ۳۵۱ | ۳۰۷ | - |
| PF-L | ۳۶۹ | ۳۵۸ | - |
| Cu(BF-L)(CH ₃ COO) ₂ | ۳۵۱ | ۳۰۵ | ۴۰۰-۸۰۰ |
| Cu(PF-L)(CH ₃ COO) ₂ | ۳۷۱ | ۳۴۱ | ۴۰۰-۸۰۰ |

۳-۳- طیف رزونانس مغناطیسی هسته (¹HNMR)

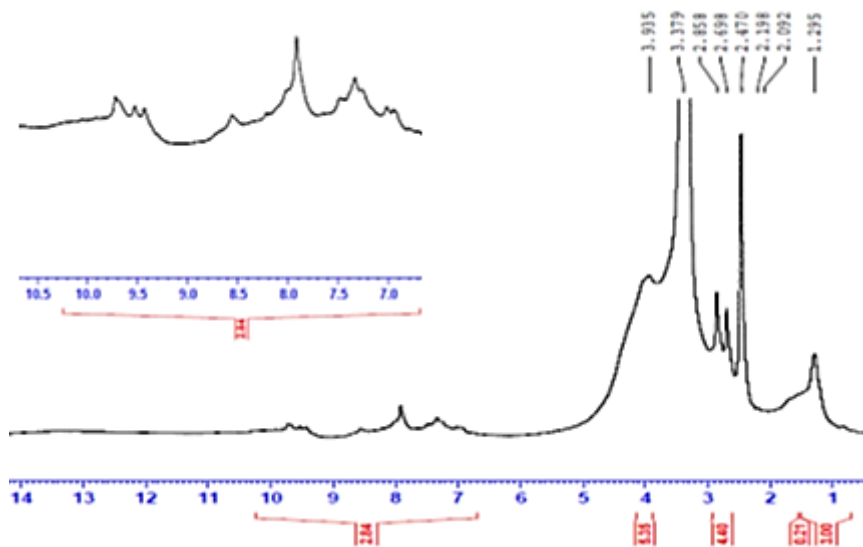
طیف ¹HNMR مونومر L دارای پیک شاخصی در ناحیه ۱۲/۸ ppm است که مربوط به هیدروژن گروه ایمینی مونومر می‌باشد که این خود گواهی بر تشکیل مونومر است. دو گروه هیدروژن آلیفاتیک مختلف قسمت بوتان مونومر به صورت مجزا از هم در ناحیه‌های ۱/۵۸۷ ppm و ۳/۴۹۲ ppm ظاهر شده‌اند. پیک حلال نیز به صورت یکتایی در ۲/۴۷۷ ppm پدیدار شده است. یکی

از هیدروژن‌های حلقه آروماتیک به صورت یکتایی در ناحیه ۷/۲۵۹ ppm ظاهر شده و هیدروژن گروه متیل شاخه اتوکسی در موقیت اورتو حلقه فنلی پیک در بازه ۱-۱/۴ ppm از خود نشان می‌دهد. هیدروژن گروه فنولی این مونومر نیز در ناحیه گزارش شده تا نزدیک ۱۱ ppm ظاهر نشده است، شکل ۱۱. طیف پلیمرها نسبت به مونومر اولیه، هم دارای پیک‌های به نسبت پهن تر و هم دارای پیک‌های شلوغ‌تری می‌باشد. هم‌چنین به خاطر حلالیت بسیار کم این ترکیب، از شارپ بودن پیک‌ها کاسته شده است.



شکل ۱۱- طیف $^1\text{H NMR}$ مونومر L در حلال DMSO

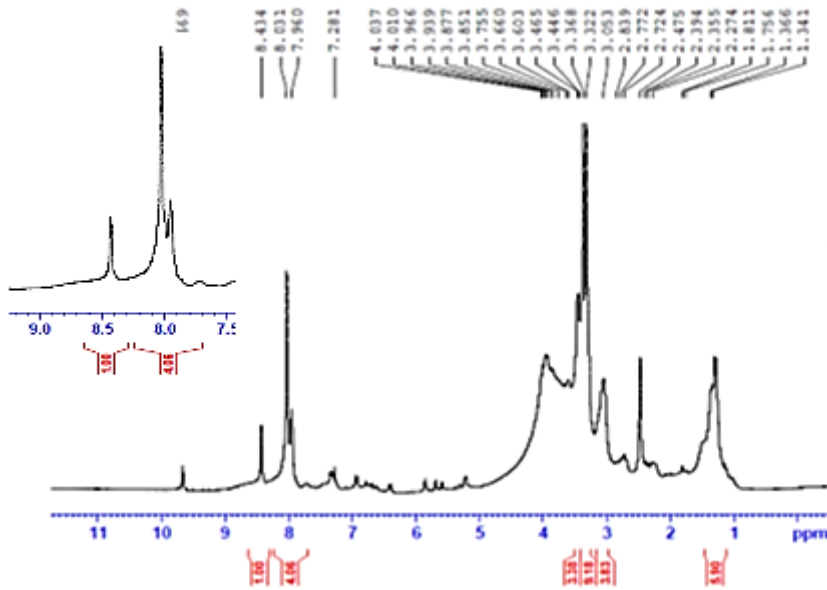
پیک مربوط به هیدروژن گروه ایمینی پلیمر BF-L به همراه دو هیدروژن آروماتیک و هیدروژن فنولی در ناحیه‌ای بین ۷-۱۰ ppm ظاهر شده‌اند که به دلیل حلالیت کم ترکیب به خوبی ظاهر نشده است. این طیف در شکل ۱۲ قابل مشاهده است. هیدروژن‌های گروه $-\text{CH}_2-$ در حلقه باریتوریک اسید و $-\text{CH}_2-$ مربوط به گروه فرمالدهید در ناحیه ۴ ppm با انتگرال زیر سطح ۵/۳۵ به صورت یک پیک پهن پدیدار شدند. دو گروه $-\text{CH}_2-$ موجود در زنجیر آلکان و گروه اتوکسی در نزدیک ناحیه ۳ ppm و گروه متیل در اتوکسی در نزدیک ناحیه ۱ ppm ظاهر شده‌اند.



شکل ۱۲- طیف $^1\text{H NMR}$ پلیمر BF-L در حلال DMSO

برای پلیمر PF-L هیدروژن گروه ایمینی به صورت یکتایی در ناحیه ۸/۴۳۴ ppm ظاهر شده است. دو هیدروژن آروماتیک نیز در نزدیکی ۸ ppm قابل مشاهده‌اند. هیدروژن‌های گروه $-\text{CH}_2-$ در حلقه پیرازین، $-\text{CH}_2-$ مربوط به گروه فرمالدهید، به همراه یکی از گروه‌های $-\text{CH}_2-$ موجود در زنجیر آلکان و $-\text{CH}_2-$ گروه اتوکسی همگی در نزدیکی ناحیه ۳ ppm ظاهر

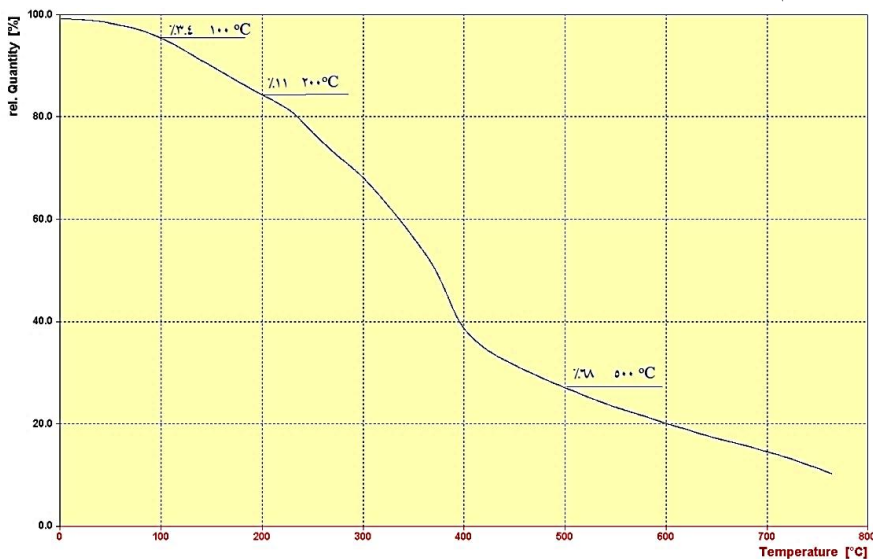
شده‌اند. گروه دیگر $-CH_2-$ موجود در زنجیر آلکان به همراه متیل در استخلاف اتوکسی در بین ناحیه ۱-۲ ppm به صورت یک پیک پهن پدیدار شده است. پیک گروه فنولی در این ترکیب در بین ناحیه ۹-۱۰ ppm ظاهر شده است، شکل ۱۳.



شکل ۱۳- طیف 1H NMR پلیمر PF-L در حلال DMSO

۳-۴- طیف TGA

طیف حرارتی تمام ترکیبات سنتزی با استفاده از روش آنالیز وزن‌سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت، شکل‌های ۱۸-۱۴ و جدول ۳. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که پایداری حرارتی پلیمر و کمپلکس‌ها بسیار بالاتر از مونومر است که در دماهای بالا هم به راحتی تجزیه نمی‌شوند. مونومر تا دمای $100^\circ C$ پایداری دمایی خوبی را از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۴). میزان ۳/۴۲٪ از کاهش وزن مونومر در این دما را می‌توان به رطوبت جذب شده و هم‌چنین مقدار حلال باقی‌مانده در ترکیب نسبت داد. پله اول در دمای $200^\circ C$ با کاهش وزن ۱۱٪ همراه است. این کاهش وزن را می‌توان به جدا شدن دو گروه الکلی (OH) از مونومر که تقریباً ۱۲٪ از جرم کل مونومر را در بر می‌گیرد، نسبت داد. طبق جدول ۳ در دمای $600^\circ C$ مقدار ۲۷٪ از جرم کل مونومر باقی مانده است. این مقدار جرم باقی‌مانده را می‌توان به ترکیب بوتان دی‌آمین که مقدار ۲۸٪ از جرم کل مونومر را دارد، نسبت داد. در انتها نیز تنها ۱۶٪ از جرم کل ماده باقی می‌ماند.



شکل ۱۴- نمودار TGA مونومر L

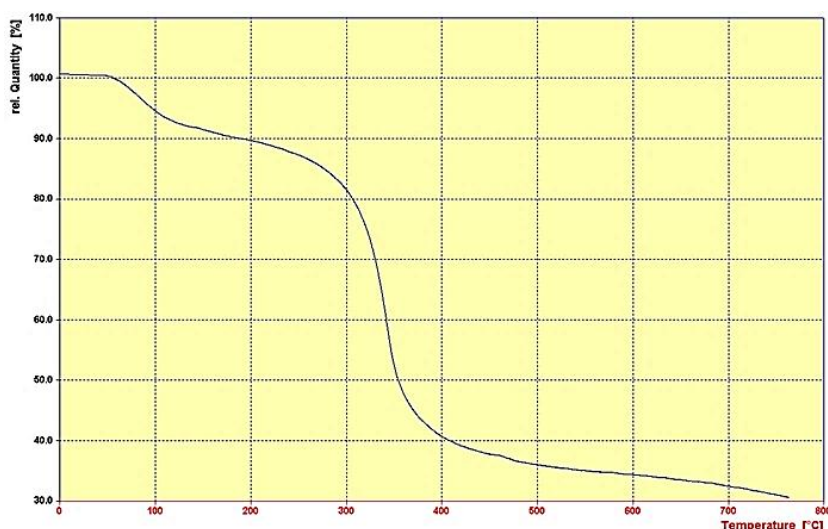
پلیمر BF-L تا دمای 232°C پایداری دمایی خوبی را از خود نشان می‌دهد. شیب خط نمودار TGA در بازه‌ی دمایی بین $100-200^{\circ}\text{C}$ برای پلیمر نسبت به مونومر دارای مقدار کمتری است، این بدین معناست که پلیمر با سرعت کمتری شروع به کاهش وزن می‌کند و پایداری حرارتی بیشتری دارد (شکل ۱۵). جدول ۳ نشان‌دهنده درصد کاهش وزن پلیمر BF-L در بازه‌ی دمایی $100-700^{\circ}\text{C}$ است. پلیمر پایداری حرارتی بهتری را نسبت به مونومر اولیه نشان می‌دهد، جدول ۳. در انتها نیز $18/5\%$ از جرم پلیمر اولیه باقی می‌ماند که گواهِ بر پایداری حرارتی بیشتر پلیمر نسبت به مونومر است.

طیف TGA پلیمر PF-L در شکل ۱۶ نشان داده شده است. این پلیمر کاهش وزن بیشتری تا دمای 100°C نسبت به مونومر L از خود نشان می‌دهد. که به میزان $5/42\%$ گزارش می‌شود که می‌توان به رطوبت جذب شده در پلیمر که قابلیت جذب رطوبت زیادی را دارد، نسبت داد. اما شیب خط نمودار TGA در ادامه بازه‌ی دمایی بین $200-700^{\circ}\text{C}$ برای پلیمر نسبت به مونومر دارای مقدار کمتری است، این بدین معناست که پلیمر با سرعت کمتری شروع به کاهش وزن می‌کند.

جدول ۳ نشان‌دهنده درصد کاهش وزن پلیمر PF-L در بازه‌ی دمایی $100-700^{\circ}\text{C}$ است. در هر یک از این دماها به غیر 100°C و 400°C پلیمر پایداری حرارتی بهتری را نسبت به مونومر اولیه نشان می‌دهد. در انتها نیز 30% از جرم اولیه باقی می‌ماند که گواهِ بر پایداری حرارتی بیشتر پلیمر نسبت به مونومر است که این مقدار برای مونومر ۱۶ بوده است.



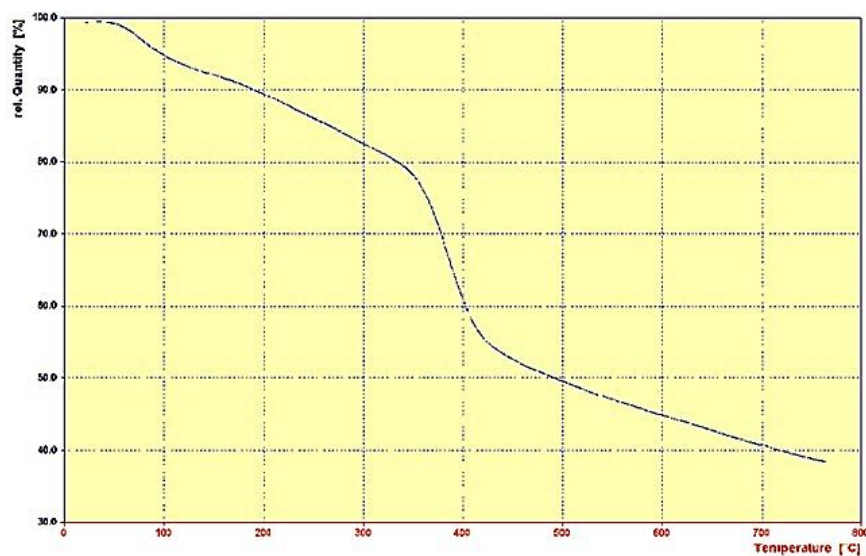
شکل ۱۵- نمودار TGA پلیمر BF-L



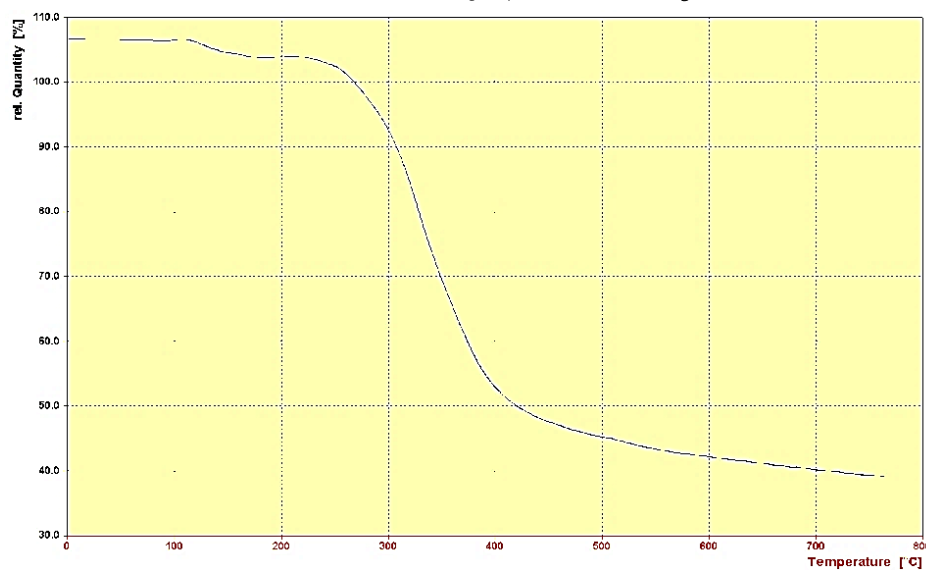
شکل ۱۶- نمودار TGA پلیمر PF-L

طبق نمودار شکل ۱۷ کمپلکس $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ با افزایش دما کمپلکس پایداری حرارتی بیشتری را نسبت به مونومر L و پلیمر BF-L از خود نشان می‌دهد، جدول ۳. به علت حضور ترکیب مس، میزان وزن باقیمانده از ترکیب در انتهای نمودار نزدیک ۳۸٪ بوده که پایداری بسیار بالای کمپلکس را نشان می‌دهد. جدول ۳ درصد کاهش وزن کمپلکس $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ در بازه‌ی دمایی $700-100^\circ\text{C}$ ، را نشان می‌دهد. اعداد مشاهده شده در هر یک از این دماها نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر کمپلکس نسبت به پلیمر BF-L و مونومر L است.

طیف آنالیز حرارتی کمپلکس $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ در شکل ۱۸ نشان داده شده است. طبق این نمودار کمپلکس تا دمای 200°C پایداری بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهد. در ادامه نیز با افزایش دما کمپلکس پایداری حرارتی بیشتری را نسبت به مونومر L و پلیمر PF-L از خود نشان می‌دهد، جدول ۳. به علت حضور ترکیب مس، میزان وزن باقی مانده از ترکیب در انتهای نمودار نزدیک ۳۸٪ بوده که پایداری بسیار بالای کمپلکس را نشان می‌دهد. جدول ۳ درصد کاهش وزن کمپلکس $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ در بازه‌ی دمایی $700-100^\circ\text{C}$ ، را نشان می‌دهد. اعداد مشاهده شده در هر یک از این دماها نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر کمپلکس نسبت به پلیمر PF-L و مونومر L است.



شکل ۱۷- نمودار TGA کمپلکس $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$



شکل ۱۸- نمودار TGA کمپلکس $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

جدول ۴ مقایسه پایداری حرارتی برای مونومر L، پلیمرهای BF-L و PF-L، کمپلکس‌های $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ و $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ نشان داده شده است. در این جدول به مقایسه‌ی دما در مقدار یکسان از کاهش وزن درصدی همه ترکیبات پرداخته شد. همانطور که مشاهده می‌شود، کمپلکس‌ها پایداری بهتری را نسبت به پلیمرها و پلیمرها نیز پایداری بهتری نسبت به مونومر را از خود نشان می‌دهند.

جدول ۳- درصد کاهش وزن نمونه‌ها در دماهای مختلف

| ترکیبات | کاهش وزن (%) در دماهای معین (°C) | | | | | | | خاکستر باقیمانده (%) |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|----------------------|
| | ۱۰۰ | ۲۰۰ | ۳۰۰ | ۴۰۰ | ۵۰۰ | ۶۰۰ | ۷۰۰ | |
| L | ۳/۴۲ | ۱۰/۹۱ | ۲۵/۹ | ۵۱/۹ | ۶۸/۲۵ | ۷۳/۵۳ | ۷۹/۵۳ | ٪۱۶ |
| BF-L | - | - | ۳۴/۸۹ | ۵۱ | ۶۱ | ۷۳ | ۷۸/۵ | ٪۱۸/۵ |
| PF-L | ۵/۴۲ | ۱۰/۳ | ۱۸/۵ | ۵۹ | ۶۴ | ۶۵/۶۲ | ۶۷/۵ | ٪۳۰ |
| $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | ۵/۲۳ | ۱۰/۵ | ۱۷/۵ | ۳۹ | ۵۰/۵ | ۵۵ | ۵۹ | ٪۳۸ |
| $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | - | - | ۷/۵ | ۴۷ | ۵۴/۷ | ۵۷/۷ | ۵۹/۸۴ | ٪۳۹ |

جدول ۴- مقایسه طیف TGA

| ترکیب | دمای مورد نظر برای کاهش وزن‌های مختلف | | | | درصد خاکستر باقیمانده در دمای ۶۰۰ |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------|-----|-------|-------|-----------------------------------|
| | ٪۱۰ | ٪۲۵ | ٪۵۰ | ٪۷۵ | |
| L | ۱۹۲ | ۲۹۵ | ۳۹۵/۵ | ۶۲۴ | ۲۶/۵ |
| BF-L | ۲۴۹/۵ | ۲۷۲ | ۳۸۷/۵ | ۶۶۰/۵ | ۲۷/۵ |
| PF-L | ۱۸۷/۵ | ۳۲۱ | ۴۰۹/۵ | --- | ۳۴/۵ |
| $\text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | ۱۹۰ | ۳۶۴ | ۴۹۲/۵ | --- | ۴۵ |
| $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | ۳۰۷ | ۳۳۸ | ۴۲۰/۵ | --- | ۴۸/۵ |

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از واکنش تراکمی بین ۴-هیدروکسی بنزآلدئید و ۳-اتوکسی، ۴-هیدروکسی بنزآلدئید بازشیف مونومری L تهیه شد. ساختار این بازشیف به توسط رزونانس مغناطیسی پروتون هسته تایید گردید. از طریق واکنش تراکمی در محیط قلیایی، این بازشیف پلیمریزه شده و تبدیل به پلیمرهای بازشیف BF-L و PF-L دارای گروه‌های آزومتین، فرمالدهید، باریتوریک اسید و پیرازین شد. کمپلکس‌های بازشیف پلیمری این ترکیبات در اثر واکنش با نمک فلز مس تهیه شدند. تمامی ترکیبات به کمک طیف‌سنجی‌های ارتعاشی، الکترونی و آنالیز حرارتی شناسایی شدند. نتایج آنالیز حرارتی پایداری حرارتی خوبی را برای کمپلکس‌های به دست آمده نشان داد و از طرفی نتایج آنالیز حرارتی ترتیب پایداری حرارتی ترکیبات را بصورت کمپلکس $\text{Cu}(\text{PF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{Cu}(\text{BF-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{PF-L} < \text{BF-L}$ پلیمر بازشیف < BF-L مونومر بازشیف نشان می‌دهد.

۵- منابع

1. Zhang, L. X., Liu, Y., Cia, L. H., Hu, Y. J., Yin, J., & Hu, P. Z. (2006). Inhibitory study of some novel Schiff base derivatives on *Staphylococcus aureus* by microcalorimetry. *Thermochimica acta*, 440(1), 51-56.
2. Mohamed, G. G., Omar, M. M., & Ibrahim, A. A. (2010). Preparation, characterization and biological activity of novel metal-NNNN donor Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2), 678-685.
۳. استیونز م. پ.، شکروی ع.، صدری م. (۱۳۸۹). "شیمی پلیمر با تجدید نظر کلی، جلد دوم" دانشگاه تربیت معلم، چاپ اول.
4. Kaya, I., & Koyuncu, S. (2003). The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer-metal complexes. *Polymer*, 44(24), 7299-7309.
5. Kaya, I., Demir, H. Ö., & Vilayetoğlu, A. R. (2002). The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126(2-3), 183-191.
6. Kaya, İ., & Koyuncu, S. (2006). Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene] phenol and its oligomer-metal complexes. *Materials Letters*, 60(15), 1922-1926.
7. Kaya, I., & Culhaoglu, S. (2006). Synthesis, characterization, optimization reaction conditions, and molecular weight distribution of poly (4-(4-nitrobenzylideneamino) phenol).
8. Mapari, A. K., & Mangaonkar, K. V. (2011). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed Schiff base ligand complexes of transition metal (II) ions. *International Journal of ChemTech Research*, 3(1), 477-482.
9. Spinu, C., Pleniceanu, M., & Tigae, C. (2008). Biologically active transition metal chelates with a 2-thiophenecarboxaldehyde-derived Schiff base: synthesis, characterization, and antibacterial properties. *Turkish Journal of Chemistry*, 32(4), 487-493.
10. Nishat, N., Parveen, S., Dhyani, S., & Asma. (2009). Antimicrobial polyesters containing Schiff-base metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(7), 1091-1099.
11. Nishat, N., Khan, S. A., Rasool, R., & Parveen, S. (2012). Synthesis and characterization of thermally stable and biologically active metal-based Schiff base polymer. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22(2), 455-463.
12. Nishat, N., Rasool, R., Parveen, S., & Khan, S. A. (2011). New antimicrobial agents: the synthesis of Schiff base polymers containing transition metals and their characterization and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4), 2756-2764.
13. Nishat, N., Khan, S. A., Parveen, S., & Rasool, R. (2010). Antimicrobial agents: synthesis, spectral, thermal, and biological aspects of a polymeric Schiff base and its polymer metal (II) complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(22), 3944-3955.
14. Ahamad, T., Nishat, N., & Parveen, S. (2008). Synthesis, characterization and anti-microbial studies of a newly developed polymeric Schiff base and its metal-polychelates. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(12), 1963-1972.
15. Rasool, R., & Hasnain, S. (2015). Biologically active and thermally stable polymeric Schiff base and its metal polychelates: their synthesis and spectral aspects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 435-443.
16. Nishat, N., Parveen, S., Dhyani, S., & Ahamad, T. (2009). Synthesis, characterization, and thermal and antimicrobial studies of newly developed transition metal-polychelates derived from polymeric Schiff base. *Journal of applied polymer science*, 113(3), 1671-1679.
17. Rasool, R., Hasnain, S., & Nishat, R. (2014). Metal-based Schiff base polymers: Preparation, spectral, thermal and their in vitro biological investigation. *Designed Monomers and Polymers*, 17 (3), 217-226.