

سنتر و بررسی ویژگی‌های نثری کمپلکس‌های فلز روی با لیگاندهای شیف باز مشتق از اورتو-وانیلین

عبداله نشاط⁺، ایلمیرا شیری

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

چکیده: لیگاندهای شیف باز در شیمی کئوردیناسیون بستری مناسب برای توسعه سامانه‌های لیگاندهای گوناگون برای کئوردینه شدن به یون‌های فلزی را فراهم می‌کنند. در این پژوهش، سنتر، شناسایی و خاصیت نشر نور سه کمپلکس روی که با شیف بازهای مشتق شده از اورتو-وانیلین تهیه شده‌اند مورد بررسی قرار گرفت. ۶-متوکسی-۲-[[E]-آریل ایمینو متیل]-فنول (آریل = فنیل؛ ۶،۲-دی-متیل؛ ۶،۲-دی ایزوپروپیل فنیل) با عنوان لیگاندهای ۱-۳ L و کمپلکس‌های فلز روی آن‌ها [Zn(L_n)₂, n=1-3] سنتر شدند. این کمپلکس‌ها با استفاده از روش‌های مرسوم اسپکتروسکوپی مانند طیف سنجی فرورسرخ، فرا بنفش و رزونانس مغناطیس هسته شناسایی شدند. کمپلکس‌های گزارش شده در این مقاله دارای ویژگی‌های جذب و نشری جالبی می‌باشند. در طیف جذبی این ترکیب‌ها پیک‌های دیده شده با شدت بالا به انتقال‌های درون لیگاند *ππ¹ که بر روی اورتو-وانیلین و حلقه‌های استخلافی قرار دارند نسبت داده شدند. هر سه کمپلکس گزارش شده در حالت محلول در دی کلرو متان دارای نشر بوده و در حالت جامد تنها کمپلکس‌های ۱ و ۲ نشر دارند. محل طیف نشری در این کمپلکس‌ها به طول موج طیف تهییجی بستگی نداشته و تنها شدت آن تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس روی، شیف باز، نشر نور، اورتو-وانیلین، اسپکتروسکوپی

KEYWORDS: Zinc complexes, Schiff base, Photo luminescent, Ortho-vanillin, Spectroscopy

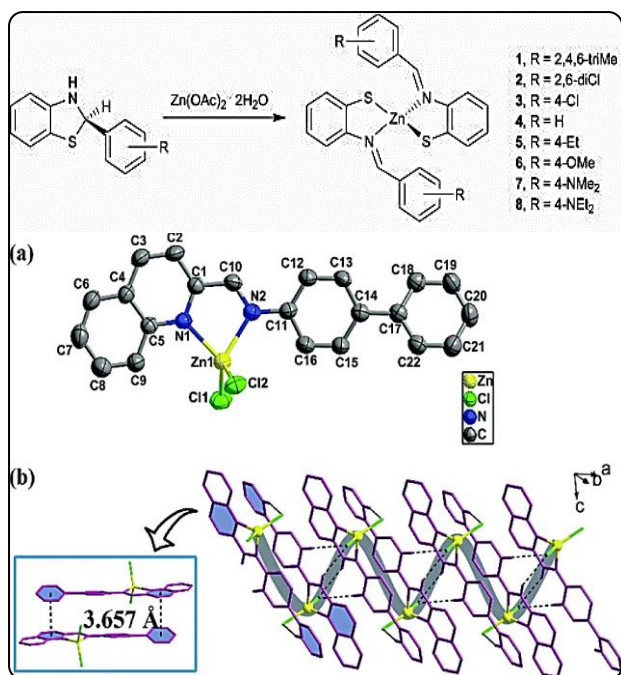
مقدمه

ویژگی‌های ضد میکروبی و ضد سرطانی دارند و حتی در موردهای به‌عنوان دارو علیه ویروس اچ-ای-وی نیز استفاده شده‌اند [۶، ۷]. شیف بازها لیگاندهای کی لیت شونده خوبی به حساب می‌آیند و کمپلکس‌های پایداری با فلزهای واسطه به‌وجود می‌آورند. اتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد که در نقاط فعال مولکول‌های زیستی وجود دارند نقش مهمی را در کئوردینه شدن این مولکول‌ها به فلزات واسطه بازی می‌کنند. کمپلکس‌های شیف باز زیست مولکول‌ها با فلزهای واسطه

شیف بازها ترکیب‌هایی هستند که دارای گروه آزی متاین (-CH=N-) در ساختارشان می‌باشند [۴-۱]. این ترکیب‌ها از واکنش تراکمی بین آلدهیدها و یا کتونها با آمین‌های نوع اول سنتر می‌شوند و اولین بار به‌وسیله هوگو شیف مورد پژوهش و بررسی قرار گرفتند [۵]. سنتر شیف بازها به‌طور معمول در شرایط کاتالستی اسیدی و یا بازی و یا گرما صورت می‌پذیرد. شیف بازهای به‌دست آمده از آمین‌های نوع اول با آلدهیدها در شاخه‌های گوناگون شیمی کاربرد دارند. بسیاری از شیف بازها به‌طور ذاتی

+E-mail: a.neshat@iasbs.ac.ir

*عقد دار مکاتبات



شمای ۱- کمپلکس چهار وجهی روی با لیگاندهای شیف باز (بالا) و انباشتگی پای - پای در کمپلکس‌های شیف باز روی با لیگاندهای شیف باز (a,b). شکل‌ها به ترتیب از رفرنس ۳۶ و ۳۹ برگرفته شده‌اند.

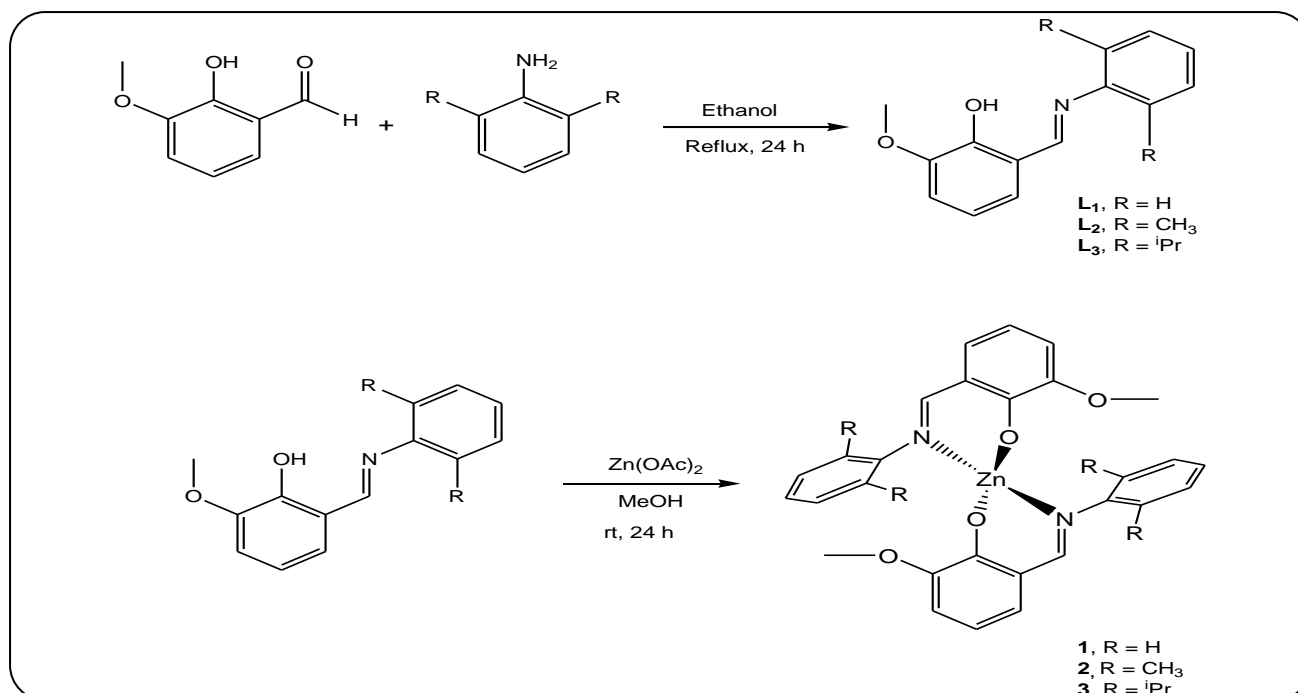
در صورتی که لیگاندهای آزاد فاقد نشر و کمپلکس‌های نتیجه شده دارای نشر باشند، انتقال‌های فلز روی به لیگاند منبع اصلی نشر نور در این ترکیب‌ها در نظر گرفته می‌شود. بر خلاف این حالت و در صورتی که لیگاند آزاد دارای نشر بوده و بعد از کنوردینه شدن به فلز روی، کمپلکس نتیجه شده نیز دارای نشر باشد انتقال‌های درون لیگاندی عامل اصلی فرایند نشر در این ترکیب‌ها در نظر گرفته می‌شود. در شمای ۱ نمونه‌ای از کمپلکس‌های فلز روی با لیگاندهای شیف باز در محیط چهار وجهی با اتم‌های دهنده N_2O_2 نشان داده شده است. برهمکنش‌های پای - پای نیز در نوعی از کمپلکس فلز روی با لیگاندهای شیف باز در همین شکل نشان داده شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

واکنشگرها و حلال‌هایی که به صورت تجاری خریداری شده‌اند بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های $(^1H, ^{13}C\{^1H\})$ به وسیله دستگاه Bruker Avance DPX 400 MHz در Acetone- d_6 در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از برنامه‌های پالس استاندارد ثبت شدند. جابجایی شیمیایی 1H و ^{13}C نسبت به سیگنال‌های حلال جزیی ثبت شدند. طیف جذب و نشر با استفاده از

به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند زیرا این ترکیب‌ها بازه گسترده‌ای از فعالیت‌ها مانند کاربردهای کاتالیستی و زیستی مانند فعالیت ضد ویروسی و ضد سرطانی را دارند [۲۲ - ۸]. شیف بازها و کمپلکس‌های آن‌ها می‌توانند به عنوان مدل برای بسیاری گونه‌های زیستی استفاده شوند و در بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی الهام گرفته شده از طبیعت کاربرد دارند [۲۵ - ۲۳]. به خاطر تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یونهای فلزی، لیگاندهای شیف باز به طور مستمر در شیمی کنوردیناسیون کاربرد می‌یابند. کمپلکس‌های لومینسانس شیف بازها با فلز روی کاربردهای گوناگونی به عنوان حسگر در سامانه‌های زیستی دارند و در سنتز مواد نوین لومینسانس نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۶ - ۳۰]. تنظیم دقیق ویژگی‌های فلورسانس کمپلکس‌های روی بر پایه لیگاندها زمینه‌ای چالش برانگیز برای شیمیدان‌ها بوده است [۳۱ - ۳۵]. از بُعد مهندسی بلور و مهندسی مولکولی، گنجاندن استخلاف‌های مناسب در ساختار لیگاند که برهمکنش‌های بین مولکولی را تنظیم می‌کنند و در نتیجه در جهت کنترل ساختار مولکولی پارامتر مهمی به حساب می‌آیند، همیشه ابزار مهمی محسوب شده‌اند. در این پژوهش علمی، ویژگی‌های فتوفیزیک سه کمپلکس شیف باز با فلز روی مورد پژوهش قرار گرفت. گزارش‌های فراوانی از کاربرد کمپلکس‌های فلز روی با لیگاندهای شیف باز به عنوان مواد نشر کننده نور گزارش شده است [۳۶]. در بسیاری از این کمپلکس‌های گزارش شده، فلز روی در محیط چهار وجهی لیگاندها با اتم‌های دهنده N_2O_2 قرار دارند و ویژگی‌های نشری این ترکیب‌ها به شدت به استخلاف‌ها روی لیگاند شیف باز بستگی دارد. افزون بر این، شیف بازهای دارای اتم‌های دهنده N_2O_2 و کمپلکس‌های فلز روی آن‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. محاسبه‌های نظری تابع چگال (DFT) بر روی منبع انتقال‌های الکترونی در این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که جذب الکترونی در این کمپلکس‌ها به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ وابسته است که در آن بالاترین ارییتال مولکولی اشغال شده (LUMO) بیش‌تر ویژگی π دارد و پایین‌ترین ارییتال مولکولی اشغال نشده خاصیت π^* دارد. مطالعه‌های نشر نور نیز نشان می‌دهد که این ترکیب‌ها به‌طور معمول در ناحیه ۴۴۰ تا ۶۵۰ بر سانتی متر نشر شدیدتری دارند [۳۸ - ۳۶]. مقایسه بازده کوانتومی نشر نیز نشان می‌دهد که کمپلکس‌های شیف باز فلز روی در محیط N_2O_2 بازده کوانتومی بالاتری دارند. به طور کلی ویژگی‌های نشری در کمپلکس‌های شیف باز با فلز روی به نوع لیگاند و اتم‌های الکترون دهنده آن، استخلافات روی لیگاند و در مواردی به فرایند انباشتگی پای - پای در این نوع کمپلکس‌ها بستگی دارد [۳۹].

شماي ۲- مسیر سنتزی برای شیف بازهای L_1-L_3 و کمپلکس‌های فلز روی با این لیگاندها

انتخاب مناسب پیش ماده‌های آریل آمین، امکان ایجاد لیگاندهای ایمینی با ویژگی‌های الکترونی و شیمیایی قابل اصلاح را می‌دهد، بنابراین ویژگی‌های کمپلکس‌های فلزی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لیگاندها و کمپلکس‌های نشان داده شده در شماي ۲ با استفاده از طیف سنجی فروسرخ و رزونانس مغناطیس هسته شناسایی شدند.

سنتر کمپلکس روی بیس سالیسیل آلدیمیناتو، (۱)

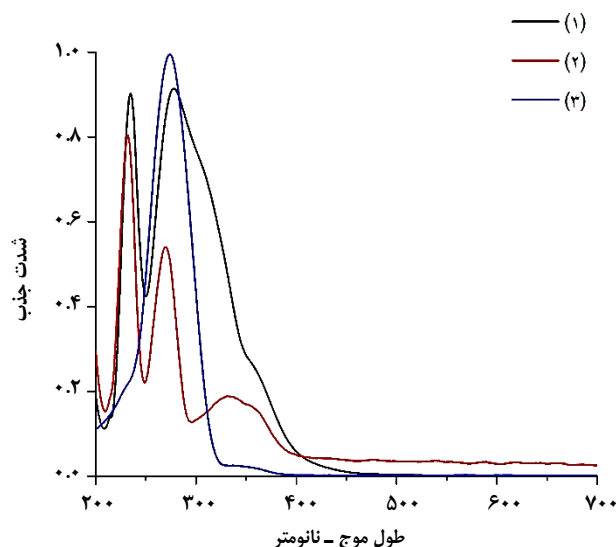
ترکیب سالیسیل آلدیمین L_1 به مقدار (۰/۰۴۱ گرم، ۱۸۲ میلی مول) در ۵ میلی لیتر حلال متانول حل شد. روی استات نیز به میزان (۰/۰۲ گرم، ۹۱ میلی مول) به ظرف واکنش افزوده شده و مخلوط واکنش پس از افزودن باز تری اتیل آمین (۳ قطره) به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن تحت بازروانی قرار گرفت. محلول برای رسوب فراورده تغلیظ شد و رسوب‌های به دست آمده از واکنش با حلال هگزان شسته شده و با استفاده از صافی جدا سازی شد. (وزن محصول: ۰/۰۳۵ گرم، بازده: ۷۴٪، نقطه ذوب: ۱۴۸ درجه سلسیوس).

IR: 3054 (m), 2999 (w), 2927 (m), 2827 (w), 1608 (s), 1584 (s), 1542 (s), 1484 (m), 1462 (s), 1436 (s), 1359 (m), 1326 (m), 1236 (s), 1188 (s), 1082 (m), 1048 (m), 1026 (w), 905 (m), 769 (w), 741 (m), 566 (s), 1H NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ 8.92 (s, 2H), 7.50- 6.94 (m, 16H, Ar H), 3.89 (s, 6H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (Acetone- d_6 , 100 MHz): δ 163.8, 148.6, 148.5, 129.6, 129.4, 126.9, 124.3, 121.4, 121.3, 119.4, 118.6, 115.7, 113.8, 55.6.

دستگاه Varian Cary Eclipse و یا اسپکترومتر فلورسانس PerkinElmer LS45 ثبت شدند. طیف فروسرخ با استفاده از اسپکترومتر FT-IR Bruker Vertex اندازه‌گیری شد. طیف UV-Vis با اسپکترومتر Ultrospec 3100 Pro ، UV-Vis با استفاده از نمونه‌های حل شده در دی کلرومتان ثبت شدند.

روش تهیه ترکیب‌ها

سنتر شیف بازهای L_1-L_3 با رفلاکس محلولی از آریل آمین و اورتو- وانیلین در اتانول به دست آمد. سنتر شیف باز L_1 در حلال دی کلرو متان بازده بیشتری دارد [۴۰]. به خاطر حلالیت بهتر روی استات در متانول و جهت پیشگیری از انجام واکنش‌های جانبی، همه واکنش‌های تشکیل کمپلکس در این حلال انجام شد. به طور خلاصه، یک اکی والان از نمک روی استات با دو اکی والان از ترکیب ایمینی در متانول واکنش داده شد. شایان ذکر است که پس از ۲۴ ساعت بازروانی مخلوط واکنش، کمپلکس ۱ به صورت جامد نارنجی رسوب کرد. دو کمپلکس دیگر به خاطر حلالیت بالا در متانول تشکیل رسوب جامد تشکیل ندادند. تنها پس از تبخیر حلال متانول به صورت کامل و شستشوی رسوب چسبنده با حلال هگزان، رسوب جامد از دو کمپلکس ۲ و ۳ نیز به دست آمد. شماي ۲، واکنش‌های منجر به تشکیل لیگاندهای ایمینی و کمپلکس‌های روی را نشان می‌دهند.



شکل ۱- طیف جذبی کمپلکس های ۱ تا ۳ در دی کلرو متان (غلظت ۱۰^{-۵} مولار)

انتقال های LMCT مشاهده نمی شود. ساختار مولکولی، درجه اشباع و استخلاف های روی لیگاند شیف باز نقش اساسی روی ویژگی نشری این کمپلکس ها دارد [۴۳ و ۴۴]. کمپلکس های شیف باز مشتق شده از سالیسیل آلدیمین با فلز روی دارای نشر های گوناگون در ناحیه های آبی، سبز و قرمز می باشد. این کمپلکس ها دارای ویژگی های نوری بالا بوده و امکان کاربرد آن ها در مواد الکترو لومینسانس وجود دارد [۴۵]. در این بخش ویژگی نشر نور کمپلکس های سنتز شده در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفتند. خاصیت نشر نور این ترکیب ها به وسیله طیف سنج فرا بنفش و دستگاه فتو لومینسانس اندازه گیری شدند.

طیف جذبی

اطلاعات مربوط به طیف جذبی کمپلکس ها در حالت محلول (غلظت ۱۰^{-۵} مولار) و در حلال دی کلرو متان به دست آمد. نتیجه های این مطالعه ها در جدول ۱ خلاصه شده است. همچنان که در شکل ۱ نشان داده شده کمپلکس های ۱ و ۲ در نواحی پرنرژی (۲۳۲ نانومتر - ۲۳۵ نانومتر) پیک هایی با شدت بالا نشان می دهند که می توانند به انتقال های درون لیگاند $^1\pi\pi^*$ که بر روی اورتو - وانیلین و حلقه های استخلافی قرار دارند نسبت داده شوند. انتقال های ناحیه کم انرژی در بازه ۳۳۵ نانومتر تا ۳۵۸ نانومتر ظاهر می شوند. برای کمپلکس ۳ نیز تنها یک پیک و در طول موج ۲۷۵ نانومتر دیده می شود. پیک های ناحیه کم انرژی ممکن است منشأ انتقالی مخلوط داشته باشد. این انتقال ها ممکن است از انتقال های درون لیگاندی و یا از انتقال های بار از فلز به لیگاند نشأت گرفته باشد.

سنتز کمپلکس روی بیس سالیسیل آلدیمیناتو، (۲)

ترکیب سالیسیل آلدیمین L₂ به مقدار (۰/۰۴۶ گرم، ۱۸۲ میلی مول) در ۵ میلی لیتر حلال متانول حل شد. روی استات نیز به میزان (۰/۰۲ گرم، ۹۱ میلی مول) به ظرف واکنش افزوده و مخلوط واکنش پس از افزودن باز تری اتیل آمین (۳ قطره) به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن تحت بازروانی قرار گرفت. محلول برای رسوب فرآورده تغلیظ شد و رسوب های به دست آمده از واکنش با حلال هگزان شسته شده و با استفاده از فیلتر جدا سازی شد. (وزن فرآورده: ۰/۰۴ گرم، بازده: ۵۲٪، نقطه ذوب: ۱۸۰ درجه سلسیوس).

IR: 3020 (w), 2999 (m), 2955 (m), 2928 (w), 2835 (w), 1622 (s), 1590 (m), 1464 (s), 1404 (m), 1247 (s), 1085 (m), 1039 (m), 966 (m), 851 (m), 734 (m). ¹H NMR (Acetone-d₆, 400 MHz): δ 8.55 (s, 2H, Ar H), 7.20-6.85 (m, 12H, Ar H), 3.91 (s, 6H), 2.2 (s, 12H). ¹³C{¹H} NMR (Acetone-d₆, 100 MHz): δ 164, 157, 151, 148.1, 131.7, 127.8, 125.8, 125.6, 120.2, 114.6, 113.7, 54.6, 18.4.

سنتز کمپلکس روی بیس سالیسیل آلدیمیناتو، (۳)

ترکیب سالیسیل آلدیمین L₃ به مقدار (۰/۵۶ گرم، ۱۸۲ میلی مول) در ۵ میلی لیتر متانول حل شد. روی استات نیز به میزان (۰/۰۲ گرم، ۹۱ میلی مول) به ظرف واکنش اضافه شده و مخلوط واکنش پس از افزودن باز تری اتیل آمین (۳ قطره) به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن تحت بازروانی قرار گرفت. محلول برای رسوب فرآورده تغلیظ شد و رسوب به دست آمده از واکنش در حلال هگزان حل شد و محصول خالص به صورت بلورهای مناسبی پس از تبخیر آرام حلال به دست آمد. (وزن فرآورده: ۰/۰۵ گرم، بازده: ۸۰٪، نقطه ذوب: ۱۵۸ درجه سلسیوس).

IR: 3061 (m), 3010 (m), 2962 (s), 2867 (s), 1621 (s), 1585 (m), 1460 (s), 1408 (m), 1254 (m), 1179 (s), 1096 (m), 1074 (m), 967 (m), 832 (m), 724 (m). ¹H NMR (Acetone-d₆, 400 MHz): δ 8.53 (s, 2H, Ar H), 7.26-7.18 (m, 10H, Ar H), 6.97 (t, 2H, Ar H), 3.92 (s, 6H), 3.03 (sept, 4H), 1.19 (d, 24H). ¹³C{¹H} NMR (Acetone-d₆, 100 MHz): δ 168.8, 168.0, 151.0, 149, 146, 146.5, 138.3, 125.4, 124.1, 123.2, 118.9, 118.7, 115.7, 55.54, 27.99, 22.83.

بررسی ویژگی های فتوفیزیک کمپلکس های روی

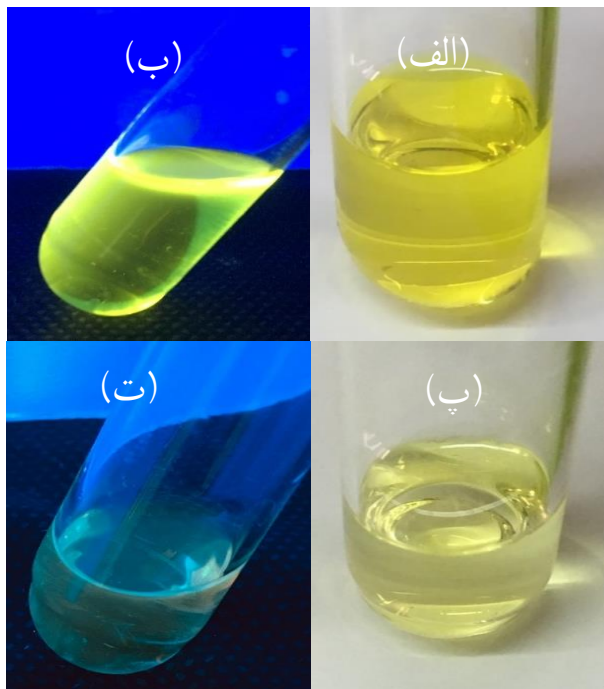
کمپلکس های بعضی فلز های واسطه به ویژه فلز روی با لیگاند های شیف باز به برای پایداری گرمایی، سادگی سنتز و دارا بودن ویژگی های نشر نوری مورد مطالعه فراوانی قرار گرفته اند [۴۱، ۴۲]. کمپلکس های لیگاند های شیف باز با فلز روی دارای ویژگی های نشر نور و الکترو لومینسانس جالبی می باشد. ویژگی های نشر نور این کمپلکس ها تنها از لیگاند آلی نشأت می گیرد. این امر به دلیل پر بودن لایه اربیتال d در عدد اکسیداسیون ۲ این فلز می باشد. بنابراین در چنین کمپلکس هایی

طیف نشری

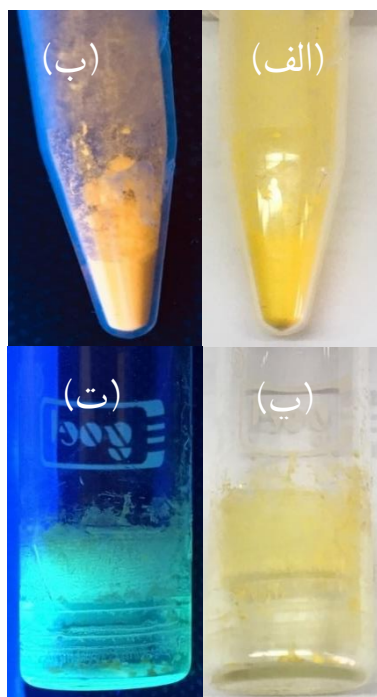
ویژگی نشری کمپلکس‌ها در حالت جامد و در محلول بررسی شد. در شکل ۲ (الف و ب) محلول کمپلکس ۱ در حلال دی کلرو متان تحت نور مرئی و نور فرا بنفش نشان داده شده است. نشر سبز رنگ کمپلکس ۱ تحت نور فرا بنفش مشخص می باشد. تصویرهای مربوط به نشر ترکیب کمپلکس ۲ تحت نور مرئی و فرابنفش نیز در شکل ۲ آورده شده است.

کمپلکس ۱ در حالت جامد بر خلاف حالت محلول دارای نشر قرمز کم رنگ می باشد. رنگ های متفاوت این ترکیب تحت نور مرئی و فرا بنفش در شکل ۳ نشان داده شده است. کمپلکس ۲ بر خلاف کمپلکس ۱ دارای نشر سبز تحت تابش فرا بنفش می باشد. کمپلکس ۳ تنها در حالت محلول تحت تابش فرابنفش دارای نشر سبز رنگ می باشد.

طیف‌های نشری و تهییجی کمپلکس‌ها در حلال دی کلرو متان و در حالت جامد در شکل ۴ نشان داده شده است. کمپلکس‌های ۱ و ۲ در هر دو حالت جامد و محلول نشر نوری دارند. کمپلکس ۳ تنها در محلول دارای نشر می باشد. ناحیه‌های نشری این ترکیب‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. کلیه طیف‌های نشان داده شده در اثر تهییج نوری با طول موج ۳۶۵ نانومتر در حالت جامد و غلظت‌های متفاوت و در حلال دی کلرو متان به دست آمده‌اند. این نکته باید ذکر شود که برای همه ترکیب‌ها در هر دو حالت جامد و محلول، با تغییر طول موج برانگیختگی به سمت طول موج‌های بیش‌تر (انرژی کمتر) یا کم‌تر (انرژی بیش‌تر) از ۳۶۵ نانومتر، طول موج طیف نشری به دست آمده تغییری نمی کند و تنها شدت آن دستخوش تغییر می شود. هم چنانکه در شکل ۳ نشان داده شده است بیش‌تر طول موج نشری این ترکیب‌ها در ناحیه ۴۵۰ نانومتر تا ۶۲۵ نانومتر می باشد. با توجه به این که خود لیگاندها به تنهایی دارای نشر ضعیف می باشند و این که طیف‌های به دست آمده دارای شکل زنگوله‌ای و بدون ساختار هستند می توان نتیجه گرفت که طیف نشری این ترکیب‌ها از انتقال‌های بار از فلز روی به لیگاندها نشأت می گیرد. همان گونه که در جدول ۱۲ و شکل ۴ دیده می شود اثرهای حلال باعث می شود تا برای هر دو کمپلکس ۱ و ۲ طیف‌های نشری در محلول نسبت به حالت جامد جابجایی آبی داشته باشد.



شکل ۲- تصویرهای محلول‌های کمپلکس ۱ تحت نور مرئی (بالا - راست) و نور فرا بنفش (بالا - چپ) با طول موج ۳۶۵ نانومتر، محلول کمپلکس ۲ در ۱ تحت نور مرئی (پایین - راست) و نور فرا بنفش (پایین - چپ)



شکل ۳- تصویرهای نمونه‌های جامد کمپلکس ۱ تحت نور مرئی (بالا - راست) و نور فرا بنفش (بالا - چپ) با طول موج ۳۶۵ نانومتر، تصویرهای نمونه‌های جامد کمپلکس ۲ تحت نور مرئی (پایین - راست) و نور فرا بنفش (پایین - چپ) با طول موج ۳۶۵ نانومتر

جدول ۱- داده های طیف جذبی کمپلکس های ۱ تا ۳ در دمای اتاق در دی کلرو متان (ستون میانی) و داده های نشر کمپلکس های ۱ تا ۳ (ستون سمت راست) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (در حلال دی کلرو متان و غلظت 10^{-5} مولار)

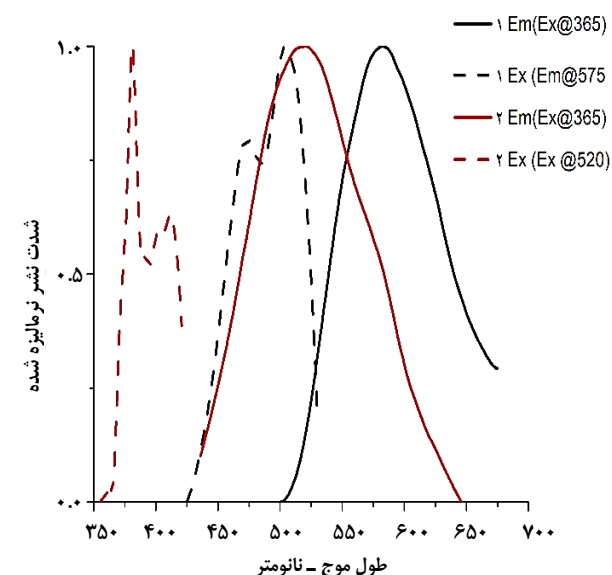
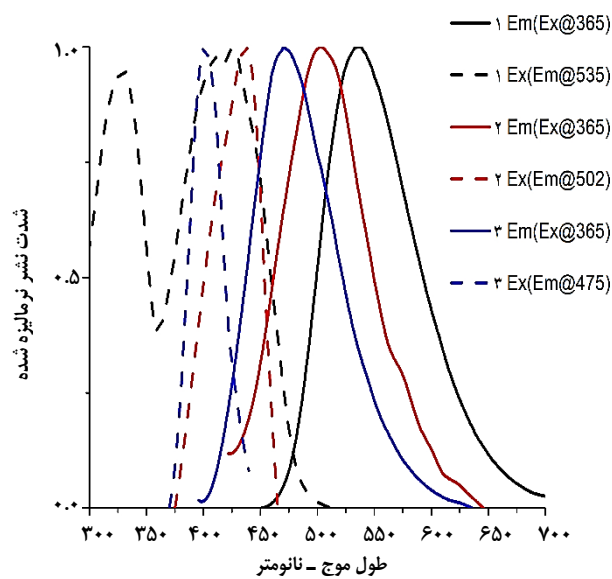
کمپلکس	$\lambda_{abs}/nm (10^5 \epsilon M^{-1} cm^{-1})$	$\lambda_{em}/nm (\lambda_{exc}/nm)$
۱	۲۳۵, ۲۷۸, ۳۵۸ _{sh}	محلول - (۳۶۵) 536.9_{max}
		جامد - (۳۶۵) 623.9_{sh} , (۳۶۵) 581.9_{max}
۲	۲۳۲, ۲۷۰, ۳۳۵ _{sh}	(محلول) - (۳۶۵) 503_{max}
		جامد - (۳۶۵) 579.84_{sh} , (۳۶۵) 519.84_{max}
۳	۲۷۵	محلول - (۳۶۵) 470.89_{max}
		در حالت جامد نشر مشاهده نشد.

نتیجه ها و بحث

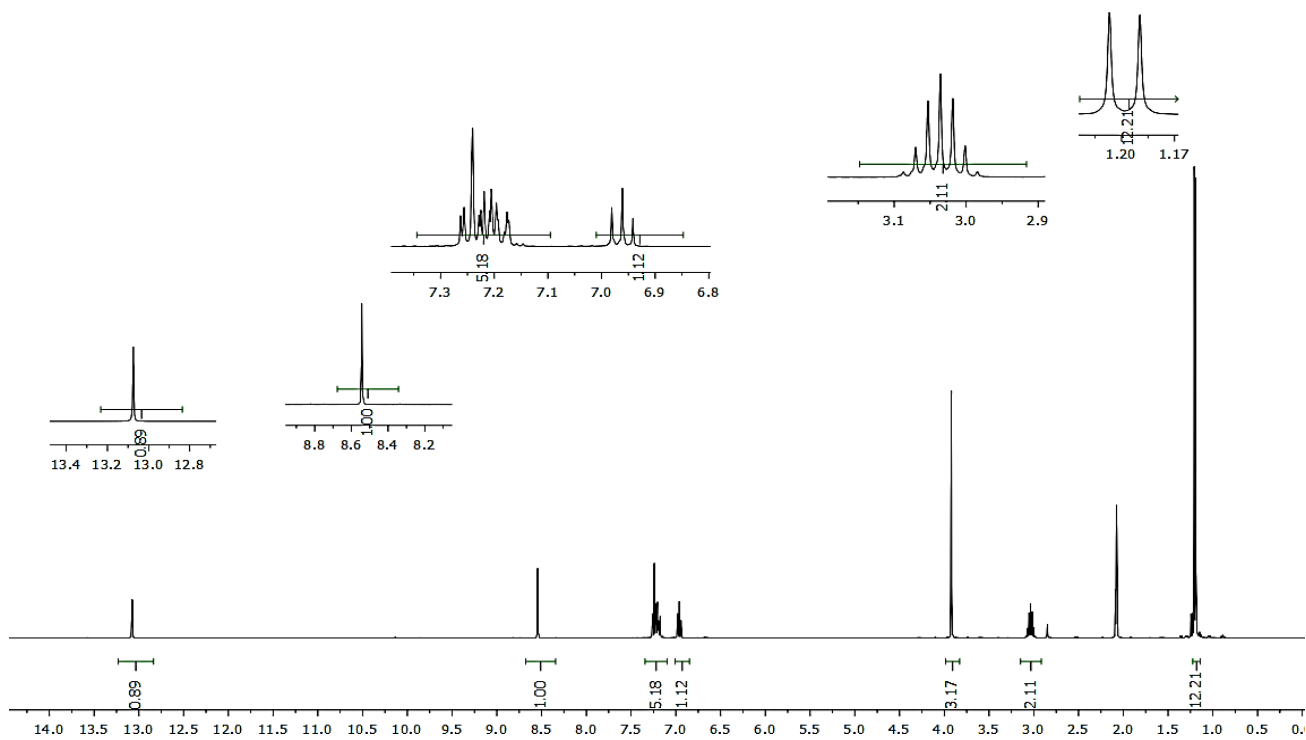
شناسایی کمپلکس های ۱ و ۲

در طیف فرورسرخ لیگاندهای آزاد، پیک های مربوط به ارتعاش های کششی هیدروژن آروماتیک و آلیفاتیک در ناحیه $3100-2830$ بر سانتیمتر و همچنین ارتعاش های کششی پیوندهای دوگانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن در ناحیه $1600-1300$ بر سانتی متر دیده می شود. طبق انتظار، همه این پیک ها پس از کئوردینه شدن لیگاندها به فلز روی، به اعداد موج بالاتر و یا پایین تر جابجا می شوند. به عنوان نمونه، طیف ناحیه 1614 بر سانتی متر که مربوط به فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی ($C=N$) در لیگاند L_1 می باشد به ناحیه 1608 بر سانتی متر در کمپلکس ۱ جابجا شده است. این جابجایی نشان دهنده کئوردینه شدن نیتروژن گروه ایمینی به مرکز فلزی می باشد. حذف پیک پهن گروه هیدروکسیل در کمپلکس فلزی نیز نشان دهنده کئوردینه شدن این گروه عاملی به مرکز فلزی روی از طریق گروه عاملی آنیونی فنول می باشد. گروه هیدروکسیل در لیگاند آزاد به صورت پهن در ناحیه تقریبی 3200 بر سانتی متر ظاهر می شود.

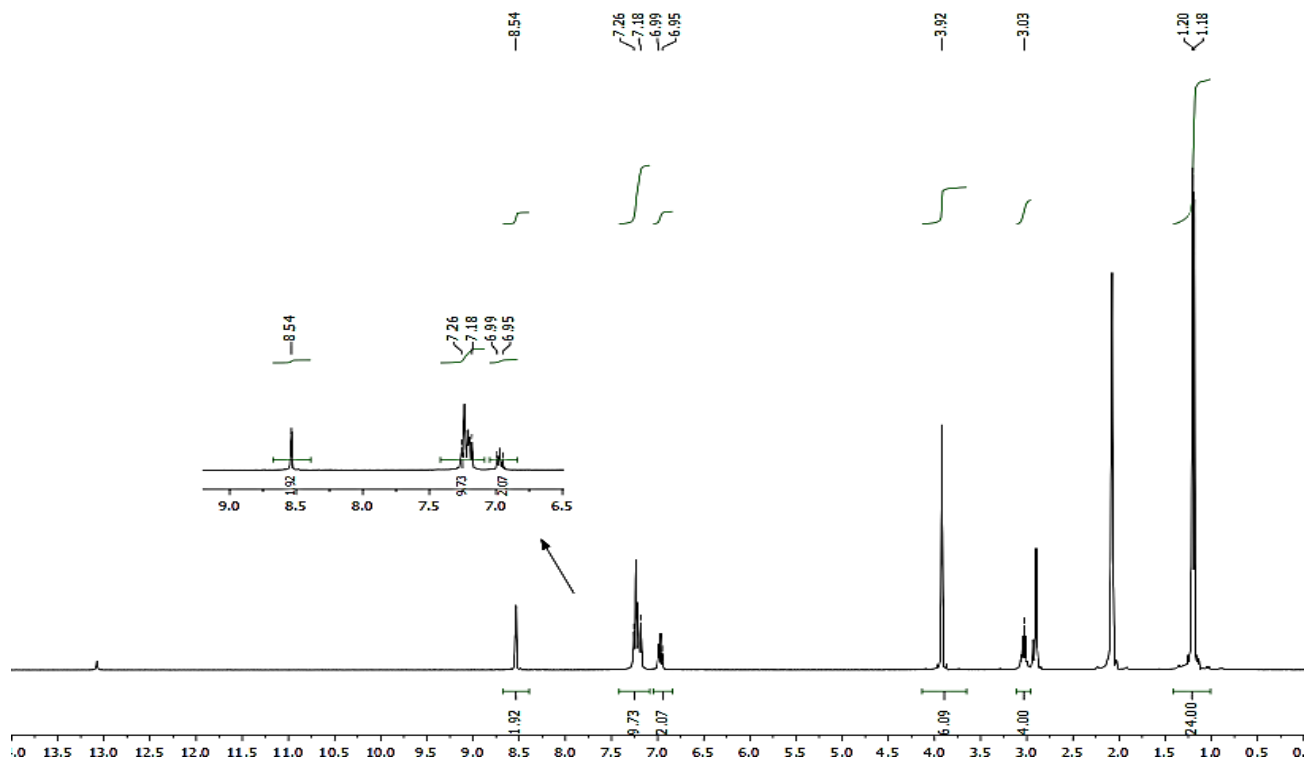
طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون لیگاندها الگوی رزونانسی یکسانی نشان می دهند. طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون لیگاند L_1 در شکل ۵ نشان داده شده است. رزونانس گروه متوکسی در لیگاند آزاد در ناحیه 3.92 ppm ظاهر شده است. رزونانس پروتون های حلقه آروماتیک در ناحیه بین $6.3-7.9$ ppm ظاهر شده است. پروتون گروه ایمینی ($C=N$) در ناحیه 8.5 ppm ظاهر می شود. رزونانس گروه هیدروکسیل نیز در ناحیه $13-13.5$ ppm ظاهر شده و انتظار می رود رزونانس این گروه بعد از کئوردینه شدن لیگاند به فلز روی، حذف می شود.



شکل ۴- طیف های نورمالیزه شده نشری و تهییجی کمپلکس های ۱ تا ۳ در دی کلرو متان (بالا) طیف های نورمالیزه شده نشری و تهییجی کمپلکس های ۱ و ۲ در حالت جامد (پایین)



شکل ۵- طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون ^1H . بزرگنمایی شده پیک‌ها نیز در بالای طیف نشان داده شده است.



شکل ۶- طیف رزونانس مغناطیس هسته پروتون کمپلکس ۳

و این نشان دهنده کئوردینه شدن لیگاند ایمینی از طریق اکسیژن فنول آنیونی می‌باشد.

در طیف کمپلکس‌های سنتزی که در شکل ۶ نشان داده شده است، رزونانس گروه هیدروکسیل در ناحیه ۱۳ ppm حذف شده است

نتیجه گیری

هر سه کمپلکس در حالت محلول خاصیت نشر نور در طول موج ناحیه سبز از طیف الکترومغناطیس نشان می دهند. منشأ نشری نور در این کمپلکسها مربوط به انتقالهای بار از فلز به اربیتالهای لیگاند می باشد.

در این پژوهش سنتز و شناسایی لیگاندهای شیف باز مشتق شده از اورتو - وانیلین و کمپلکس های فلز روی از این لیگاندها مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس های چهار کئوردینه به دست آمده در این پژوهش با روشهای طیف سنجی فرسرخ و رزونانس مغناطیس هسته پروتون و کربن شناسایی شدند. این کمپلکسها دارای نشر نوری بوده و ویژگیهای نشر نوری این ترکیبها در حالت جامد و در محلول مورد بررسی قرار گرفتند. کمپلکس ۳ بر خلاف کمپلکس ۱ و ۲ در حالت جامد بدون نشر می باشد. نبود فعالیت نشری این کمپلکس در حالت جامد را می توان به حضور لیگاندهای آریلی حجیم تر در این کمپلکس نسبت داد. بر خلاف حالت جامد،

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان برای حمایت مالی این پروژه قدردانی می نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۵

مراجع

- [1] Cozzi, P. G., *Metal-Salen Schiff base Complexes in Catalysis: Practical Aspects*. *Chemical Society Reviews*, **33** (7): 410-421, (2004).
- [2] Gennari, C.; Piarulli, U., *Combinatorial Libraries of Chiral Ligands for Enantioselective Catalysis*. *Chemical Reviews*, **103** (8): 3071-3100, (2003).
- [3] Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N., *Privileged Chiral Catalysts*. *Science*, **299** (5613): 1691-1693, (2003).
- [4] Andruh, M., *The Exceptionally Rich Coordination Chemistry Generated by Schiff-Base Ligands Derived from o-Vanillin*. *Dalton Transactions*, **44** (38): 16633-16653, (2015).
- [5] Tidwell, T. T., Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (6): 1016-1020, (2008).
- [6] Andiappan, K.; Sanmugam, A.; Deivanayagam, E.; Karuppasamy, K.; Kim, H.-S.; Vikraman, D., *In Vitro Cytotoxicity Activity of Novel Schiff Base Ligand-Lanthanide Complexes*. *Scientific Reports*, **8** (1): 3054, (2018).
- [7] More, G.; Raut, D.; Aruna, K.; Bootwala, S., *Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antimicrobial Activity Evaluation of New Tridentate Schiff Bases and Their Co(II) Complexes*. *Journal of Saudi Chemical Society*, **21** (8): 954-964, (2017).
- [8] Vidya Sagar Babu, S.; Reddy, K. H., *Rare Earth Nitrate Complexes with an ONO Schiff Base Ligand: Spectral, Thermal, Luminescence and Biological Studies*. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36** (4): 101-109, (2017).
- [9] Miao, C.; Li, X.-X.; Lee, Y.-M.; Xia, C.; Wang, Y.; Nam, W.; Sun, W., *Manganese Complex-Catalyzed Oxidation and Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols by Hydrogen Peroxide*. *Chemical Science*, **8** (11): 7476-7482, (2017).
- [10] Al Zoubi, W.; Ko, Y. G., *Schiff Base Complexes and Their Versatile Applications as Catalysts in Oxidation of Organic Compounds: Part I*. *Applied Organometallic Chemistry*, **31** (3): e3574, (2017).

- [11] Abu-Dief, A. M.; Mohamed, I. M. A., [A Review on Versatile Applications of Transition Metal Complexes Incorporating Schiff Bases](#). *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, **4** (2): 119-133 (2015).
- [12] Çapan, A.; Uruş, S.; Sönmez, M., [Ru\(III\), Cr\(III\), Fe\(III\) Complexes of Schiff Base Ligands Bearing Phenoxy Groups: Application as Catalysts in the Synthesis of Vitamin K3](#). *Journal of Saudi Chemical Society*, **22**: 757-766 (2018).
- [13] Al Zoubi, W.; Al-Hamdani, A. A. S.; Putu Widiartara, I.; Hamoodah, R. G.; Ko, Y. G., [Theoretical Studies and Antibacterial Activity for Schiff Base Complexes](#). *Journal of Physical Organic Chemistry*, **30** (12): 3707-3719 (2017).
- [14] Kumar, R.; Mathur, P., [Oxidation of Phenyl Propyne Catalyzed by Copper\(II\) Complexes of a Benzimidazolyl Schiff Base Ligand: Effect of Acid/Base, Oxidant, Surfactant and Morphology](#). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **136**: 818-823 (2015).
- [15] Bikas, R.; Emami, M.; Ślepokura, K.; Noshiranzadeh, N., [Preparing Mn\(III\) Salen-Type Schiff Base Complexes Using 1,3-Oxazines Obtained by Mannich Condensation: Towards Removing Ortho-Hydroxyaldehydes](#). *New Journal of Chemistry*, **41** (18): 9710-9717, (2017).
- [16] Alkordi, M. H.; Weseliński, Ł. J.; D'Elia, V.; Barman, S.; Cadiou, A.; Hedhili, M. N.; Cairns, A. J.; AbdulHalim, R. G.; Basset, J.-M.; Eddaoudi, M., [CO₂ Conversion: the Potential of Porous-Organic Polymers \(POPs\) for Catalytic CO₂-Epoxide Insertion](#). *Journal of Materials Chemistry A*, **4** (19): 7453-7460, (2016).
- [17] Tomczyk, D.; Bukowski, W.; Bester, K.; Urbaniak, P.; Seliger, P.; Andrijewski, G.; Skrzypek, S., [The Mechanism of Electropolymerization of Nickel\(II\) Salen Type Complexes](#). *New Journal of Chemistry*, **41** (5): 2112-2123, (2017).
- [18] Xia, Q.; Liu, Y.; Li, Z.; Gong, W.; Cui, Y., [A Cr\(Salen\)-Based Metal-Organic Framework as a Versatile Catalyst for Efficient Asymmetric Transformations](#). *Chemical Communications*, **52** (89): 13167-13170, (2016).
- [19] Timur, M.; Demetgül, C., [Synthesis and Metal Ion Uptake Studies of Silica Gel-Immobilized Schiff Base Derivatives and Catalytic Behaviors of their Cu\(II\) Complexes](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36** (4): 111-122, (2017).
- [۲۰] خانلری، ط.، تهیه پلیمر حمایت کننده پالادیوم، بر پایه پلی وینیل الکل و استفاده از آن در واکنش هک. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۲۵ تا ۴۰، (۱۳۹۴).
- [21] Kumar, K. S.; Ganguly, S.; Veerasamy, R.; De Clercq, E., [Synthesis, Antiviral Activity and Cytotoxicity Evaluation of Schiff Bases of Some 2-Phenyl Quinazoline-4\(3H\)-Ones](#). *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45** (11): 5474-5479, (2010).
- [22] Abo Dena, A. S., [To the Memory of Hugo Schiff: Applications of Schiff Bases in Potentiometric Sensors](#). *Russian Journal of Applied Chemistry*, **87** (3): 383-396, (2014).

- [23] Avdeef, A.; Schaefer, W. P., Reversible Oxygen carriers. *The Synthesis and Low Temperature (-171.Degree.) Structure of an Unstable Monomeric Dioxygen Adduct of N,N'-(1,1,2,2-Tetramethyl)Ethylenebis(3-Fluorosalicylideniminato)(1-Methylimidazole)Cobalt(II), Co(3-F-Saltmen)(1-Me-Imid)(O₂).2Me₂CO. Journal of the American Chemical Society, 98 (17): 5153-5159, (1976).*
- [24] Niederhoffer, E. C.; Timmons, J. H.; Martell, A. E., *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes. Chemical Reviews, 84 (2): 137-203, (1984).*
- [25] Bailey, C. L.; Drago, R. S., *Utilization of O₂ for the Specific Oxidation of Organic Substrates with Cobalt(II) Catalysts. Coordination Chemistry Reviews, 79 (3): 321-332, (1987).*
- [۲۶] یگانه فعال ع.; موجدیان م.; کلهر م.; عطاران ع.; تبارکی ر.; تهیه مشتق تازه ای از بازشیف تیوفن تترا هیدرو بنزو و کاربرد آن در اندازه گیری فلئوئورید در خمیردندان به عنوان یک حسگر تازه فلورسانی فلئوئورید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳)۳۵: ۶۵ تا ۷۵، (۱۳۹۵).
- [27] Chen, X.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Ma, D.; Xie, Z.; Wang, L., *Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Zinc (II) Complexes with Terpyridine Derivatives as Ligands. Journal of Luminescence, 126 (1): 81-90, (2007).*
- [28] Archer, R. D.; Chen, H.; Thompson, L. C., *Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes. Inorganic Chemistry, 37 (8): 2089-2095, (1998).*
- [29] Dong, Y.-W.; Fan, R.-Q.; Chen, W.; Zhang, H.-J.; Song, Y.; Du, X.; Wang, P.; Wei, L.-G.; Yang, Y.-L., *Different Conjugated System Zn(ii) Schiff Base Complexes: Supramolecular Structure, Luminescent Properties, and Applications in the PMMA-Doped Hybrid Materials. Dalton Transactions, 46 (4): 1266-1276, (2017).*
- [30] Guo, H.-F.; Zhao, X.; Ma, D.-Y.; Xie, A.-P.; Shen, W.-B., *Two Palladium(II) Complexes Based on Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, Luminescence, and Catalytic Activity. Transition Metal Chemistry, 38(3): 299-305, (2013).*
- [31] Kawamoto, T.; Nishiwaki, M.; Tsunekawa, Y.; Nozaki, K.; Konno, T., *Synthesis and Characterization of Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with N,S-Chelating Schiff Base Ligands. Inorganic Chemistry, 47(8): 3095-3104, (2008).*
- [32] Chakraborty, S.; Bhattacharjee, C. R.; Mondal, P.; Prasad, S. K.; Rao, D. S. S., *Synthesis and Aggregation Behaviour of Luminescent Mesomorphic Zinc(II) Complexes with 'Salen' Type Asymmetric Schiff Base Ligands. Dalton Transactions, 44(16): 7477-7488, (2015).*
- [33] Martínez, S.; Igoa, F.; Carrera, I.; Seoane, G.; Veiga, N.; De Camargo, A. S. S.; Kremer, C.; Torres, J., *A Zn(II) Luminescent Complex with a Schiff base Ligand: Solution, Computational and Solid State Studies. Journal of Coordination Chemistry, 71(6): 874-889, (2018).*
- [34] Winter, A.; Friebe, C.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., *Synthesis of Rigid π -Conjugated Mono-, Bis-, Tris-, and Tetrakis(terpyridine): Influence of the Degree and Pattern of Substitution on the Photophysical Properties. European Journal of Organic Chemistry, 2009(6): 801-809, (2009).*

- [35] Li, N.; Zhu, Q.-E.; Hu, H.-M.; Guo, H.-L.; Xie, J.; Wang, F.; Dong, F.-X.; Yang, M.-L.; Xue, G.-L., Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Luminescence Properties of Zinc(II) Coordination Polymers Constructed by Bifunctional 4'-(4-Carboxyphenyl)-3,2':6',3"-Terpyridine. *Polyhedron*, **49(1)**: 207-215 (2013).
- [36] Kawamoto, T.; Nishiwaki, M.; Tsunekawa, Y.; Nozaki, K.; Konno, T., Synthesis and Characterization of Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with N,S-Chelating Schiff Base Ligands. *Inorganic Chemistry*, **47(8)**: 3095-3104 (2008).
- [37] Lin, H.-C.; Huang, C.-C.; Shi, C.-H.; Liao, Y.-H.; Chen, C.-C.; Lin, Y.-C.; Liu, Y.-H., Synthesis of Alkynylated Photo-Luminescent Zn(ii) and Mg(ii) Schiff Base Complexes. *Dalton Transactions*, (7): 781-791, (2007).
- [38] Yu, T.; Su, W.; Li, W.; Hong, Z.; Hua, R.; Li, M.; Chu, B.; Li, B.; Zhang, Z.; Hu, Z. Z., Synthesis, Crystal Structure and Electroluminescent Properties of a Schiff Base Zinc Complex. *Inorganica Chimica Acta*, **359(7)**: 2246-2251 (2006).
- [39] Dong, Y.-W.; Fan, R.-Q.; Chen, W.; Zhang, H.-J.; Song, Y.; Du, X.; Wang, P.; Wei, L.-G.; Yang, Y.-L., Different Conjugated System Zn(ii) Schiff Base Complexes: Supramolecular Structure, Luminescent Properties, and Applications in the PMMA-Doped Hybrid Materials. *Dalton Transactions*, **46(4)**: 1266-1276 (2017).
- [40] Faghih Z., Neshat A., Wojtczak A., Faghih Z., Mohammadi Z., Varestan S., Palladium (II) Complexes Based on Schiff Base Ligands Derived from Ortho-Vanillin; Synthesis, Characterization and Cytotoxic Studies. *Inorganica Chimica Acta*, **471**: 404-412 (2018).
- [41] Bhattacharjee, C. R.; Das, G.; Mondal, P.; Rao, N. V. S., Novel Photoluminescent Hemi-Dislike Liquid Crystalline Zn(II) Complexes of [N2O2] Donor 4-Alkoxy Substituted Salicyldimine Schiff Base with Aromatic Spacer. *Polyhedron*, **29 (16)**: 3089-3096 (2010).
- [42] Chantarasiri, N.; Tuntulani, T.; Tongraung, P.; Seangprasertkit-Magee, R.; Wannarong, W., New Metal-Containing Epoxy Polymers from Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Tetradentate Schiff Base Metal Complexes. *European Polymer Journal*, **36 (4)**: 695-702 (2000).
- [43] Ryu S.Y., Huh M., You Y., Nam W., Phosphorescent Zinc Probe for Reversible Turn-on Detection with Bathochromically Shifted Emission. *Inorganic Chemistry*, **54 (20)**: 9704-9714 (2015).
- [44] Pucci D., Aiello I., Bellusci A., Crispini A., Ghedini M., Deda M. L., Coordination Induction of Nonlinear Molecular Shape in Mesomorphic and Luminescent ZnII Complexes Based on Salen-Like Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009 (28)**: 4274-4281, (2009).
- [45] Chakraborty S., Dhar Purkayastha D., Das G.; Bhattacharjee C.R., Mondal P., Prasad S.K., Rao D.S.S., Photoluminescent Tetrahedral d10-Metal Schiff Base Complexes Exhibiting Highly Ordered Mesomorphism. *Polyhedron*, **105**: 150-158, (2016).