

سنتز، شناسایی و مطالعه ی خواص فلورسانسی و الکتروشیمیایی لیگاند باز شیف فروسن جدید شامل اتم های دهنده ی نیتروژن و کمپلکس های پالادیوم(II)،

نیکل(II) و مس(II)

پروانه عباسی، بیتا شفاعتیان*

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۳۱

چکیده

در این تحقیق یک لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی جدید از تراکم فروسن کربوکسی‌آلدئید با ۳،۴-دی‌آمینونزوفنون با نسبت استوکیومتری ۲:۱ سنتز شد. کمپلکس‌های باز شیف تک هسته‌ای از واکنش بین لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی N^2N با پالادیوم(II) استات، نیکل(II) استات چهار آبه و مس(II) استات یک آبه با نسبت‌های مولی ۱:۱ سنتز شدند. در این کمپلکس‌ها لیگاند از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی به فلز کوئوردینه می‌شود. خواص فلورسانس لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن در حلال DMSO مورد مطالعه قرار گرفتند. مقادیر هدایت مولی کمپلکس‌ها در حلال استون غیر الکترولیت بودن این کمپلکس‌ها را تأیید می‌کند. خواص الکتروشیمیایی لیگاند و کمپلکس‌های آن در حلال DMSO مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که کمپلکس‌ها می‌توانند به گونه‌های مختلف اکسید و احیا شوند. کمپلکس‌های سنتزی بوسیله‌ی طیف سنجی‌های $UV-Vis$ ، $^1H NMR$ ، $FT-IR$ ، آنالیز عنصری و هدایت سنجی شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: باز شیف، فروسن، کمپلکس نیکل(II)، کمپلکس مس(II)، فلورسانس، الکتروشیمی.

۱- مقدمه

به طور کلی لیگاند در شیمی به مولکول یا یونی گفته می‌شود که با فلز مرکزی پیوند برقرار کرده، جفت الکترون ناپیوندی خود را در اختیار لایه والانس اتم مرکزی قرار داده و کمپلکس تشکیل می‌دهد. تعداد محل‌های فعال در لیگاند متغیر است و در شیمی معدنی لیگاند دارای چند محل فعال برای اتصال به یک فلز را لیگاند کی‌لیت دهنده می‌نامند. لیگاندهای باز شیف به راحتی سنتز شده و با بسیاری از یونهای فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند. کمپلکس‌های باز شیف حاصل در واکنش‌های متفاوت در دمای بالا و در حضور رطوبت فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی را نشان می‌دهند. این ترکیبات کاربردهای بسیاری در تولید کاتالیست‌های همگن و ناهمگن دارند [۱]. لیگاندهای باز شیفی در شیمی کوئوردیناسیون حائز اهمیت هستند که در واکنش با فلز توانایی تشکیل حلقه (کی‌لیت) را داشته باشند. کمپلکس‌های فلزی حاصل از لیگاندهای باز شیف نقش مهمی را در توسعه شیمی کوئوردیناسیونی ایفا می‌کنند.

ترکیبات باز شیف بر اساس تعداد اتم‌های کوئوردینه شونده آنها به دسته‌های دو دندانه، سه دندانه، چهار دندانه و ... تقسیم می‌شوند [۲]. نوع دیگر تقسیم‌بندی نیز بر اساس نوع اتم کوئوردینه شونده صورت می‌گیرد. مثلاً لیگاند باز شیف چهار دندانه N_2SO ، بدین معنی است که سیستم باز شیف دارای دو اتم دهنده نیتروژن و یک اتم دهنده اکسیژن و یک اتم دهنده گوگرد است [۳]. در تشکیل باز شیف اتم‌های کربن الکتروفیلی آلدئیدها و کتون‌ها توسط آمین‌ها مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرند. نتیجه نهایی این واکنش، ترکیبی است که در آن باند دو گانه $C=O$ به وسیله باند دو گانه $C=N$ جانشین می‌شود. این نوع ترکیبات به عنوان ایمین یا باز شیف شناخته می‌شوند. از نظر مکانیسمی، تشکیل ایمین شامل دو مرحله است: اول، نیتروژن آمین به عنوان یک نوکلئوفیل به کربن گروه کربونیل حمله می‌کند که این مرحله تقریباً مشابه تشکیل همی‌استال یا همی‌کتال است. بر اساس دانسته‌هایمان درباره مکانیسم تشکیل استال و کتال، انتظار می‌رود مرحله بعد شامل حمله آمین دوم برای تشکیل ترکیبی با یک کربن متصل شده به گروه آمین باشد، اما در واقع در مرحله بعدی ابتدا نیتروژن پروتون‌زدایی می‌شود و سپس الکترون‌ها برای بیرون کردن اکسیژن از پیوند $N-H$ به کربن حمله کرده و به این صورت ترکیبی با پیوند دو گانه $C=N$ یا ایمین ایجاد می‌کنند و مولکول آب به‌جا می‌ماند. همچنین لیگاندهای باز شیف از نظر تقارن به دو دسته متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شوند. لیگاندهای باز شیف نامتقارن می‌توانند با یک، دو یا چند مرکز فلزی شامل شیوه‌های کوئوردیناسیونی متفاوت متصل شوند و به تشکیل کمپلکس‌های فلزی تک هسته‌ای یا چند هسته‌ای با آرایش استرئوشیمی جالب منجر شوند. در دو دهه اخیر، سنتز و استفاده از لیگاندهای باز شیف نامتقارن به عنوان کاتالیست برای انواع واکنش‌ها بیش از قبل مورد توجه قرار گرفته است. ترکیب نامتقارن اجازه می‌دهد که هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی به طور همزمان تنظیم شوند و به طور کلی عملکرد باز شیف را به حداکثر می‌رسانند. بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی تلاش خود را بر روی سنتز لیگاندهای باز شیف نامتقارن و کمپلکس‌های فلزی آنها متمرکز کرده‌اند. بیش تر این لیگاندها با تراکم مرحله به مرحله دی آمین مناسب با دو ترکیب کربونیل‌دار متفاوت حاصل می‌شوند. این ترکیبات ممکن است به عنوان کاتالیست برای بسیاری از تبدیل‌های آلی و همچنین برای طراحی حسگرها به کار روند [۴]. بازهای شیف نقش مهمی در بیوشیمی دارند و فعالیت‌های ضد میکروبی، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد التهاب، ضد تشنج، فعالیت‌های ضد تومور و ضد ایدز از خود نشان داده‌اند [۵-۱۰]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای باز شیف واکنش آن با نمک فلزات واسطه و تشکیل کمپلکس مربوطه است. می‌توان گفت شناخت و توسعه‌ی بازهای شیف به دلیل کاربرد کمپلکس‌های آن در زمینه شیمی کوئوردیناسیون بوده است. در این کار تحقیقاتی لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی جدید از تراکم فروسن کربوکسی‌آلدئید با ۳،۴-دی‌آمینوبنزوفنون با نسبت استوکیومتری ۱:۲ سنتز شد. کمپلکس‌های باز شیف از واکنش بین لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی N^2N با پالادیوم (II) استات، نیکل (II) استات چهار آبه و مس (II) استات یک آبه با نسبت‌های مولی ۱:۱ سنتز شدند. در این کمپلکس‌ها لیگاند از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی به فلز کوئوردینه می‌شود. خواص فلورسانس لیگاند باز شیف و

کمپلکس‌های آن در حلال DMSO مورد مطالعه قرار گرفتند. مقادیر هدایت مولی کمپلکس‌ها در حلال استون غیر الکترولیت بودن این کمپلکس‌ها را تأیید می‌کند. این محصولات بوسیله‌ی روش‌های مختلف مانند طیف‌سنجی‌های FT-IR، ^1H NMR، UV-Vis و هدایت‌سنجی شناسایی شدند. همچنین تلاش‌های بسیار برای تهیه تک بلور مناسب بر روی باز شیف و کمپلکس‌های آن انجام گرفت مانند حلال‌های مختلف، شرایط مختلف مثل دمای محیط و یخچال و همچنین از روش‌های تبخیر آرام و نفوذ ... استفاده شد ولی متأسفانه در هیچ یک از موارد تک بلور مناسب بدست نیامد. خواص الکتروشیمیایی لیگاند و کمپلکس‌های آن در حلال DMSO مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که کمپلکس‌ها می‌توانند به گونه‌های مختلف اکسید و احیا شوند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی به کار گرفته شده در این تحقیق از منابع زیر تهیه شده‌اند:

Merck: Ferrocenecarboxaldehyde, Methanol, DMSO, KBr, n-Hexane, Pd(OAc)₂, Cu(OAc)₂. H₂O

Fluka: Ni(OAc)₂.4H₂O

Across: 3,4-Diaminobenzophenone

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف‌های FT-IR در ناحیه 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با استفاده از قرص KBr و دستگاه طیف‌سنجی PERKIN ELMER Spectrum RX I FT-IR System انجام شد. همچنین طیف‌های ^1H NMR در ناحیه $\delta = 10-0\text{ ppm}$ با استفاده از استن دوتره به عنوان حلال و نیز دستگاه ^1H NMR Bruker 400 MHz، انجام گرفت و از TMS به عنوان مرجع استاندارد داخلی استفاده شده و جابجایی‌های شیمیایی نسبت به TMS با $\delta = 0-10\text{ ppm}$ در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری نقطه‌ی ذوب ترکیبات سنتز شده در مراحل مختلف از دستگاه نقطه‌ی ذوب مدل 9100 Barnstead Electrothermal استفاده شد. آنالیز عنصری نمونه‌های سنتزی با استفاده از دستگاه 2400 SERIES II از کمپانی Perkin Elmer انجام گرفت. طیف جذب الکترونی با استفاده از دستگاه UV-Vis (LAMBDA 25) Perkin-Elmer انجام گرفت. طیف نشری باز شیف و کمپلکس‌های آن توسط دستگاه اسپکتروفلوریمتر FP-6200 انجام گرفت.

۲-۳- مطالعات الکتروشیمیایی

این مطالعات توسط دستگاه PGSTAT 30 انجام شد. در این بررسی ابتدا ولتاموگرام چرخه‌ای محلول زمینه یعنی حلال DMSO و الکترولیت حمل‌کننده‌ی تترابوتیل آمونیوم هگزا فلوروفسفات که با گاز آرگون اکسیژن زدایی شده، در محدوده‌ی پتانسیلی

۱/۵۰۰+ تا ۲/۰۰۰- بدست آمد. ولتامتری چرخه‌ای محلول 2×10^{-3} مولار ترکیبات سنتزی در DMSO همراه با الکترولیت حمل کننده‌ی تترابوتیل آمونیوم هگزا فلوروفسفات در ناحیه‌ی پتانسیلی ۱/۵۰۰+ تا ۲/۰۰۰- ولت در دمای اتاق و در زیر اتمسفری از گاز آرگون بررسی شد. در این بررسی الکتروود مرجع استفاده شده الکتروود کالومل اشباع می‌باشد و الکتروود کار، الکتروود پلاتین بوده و سرعت روبش 100 mV s^{-1} است.

۲-۴-۲-۴ روش‌ها

۲-۴-۱-۱-۱ سنتز و شناسایی

۲-۴-۱-۱-۱-۱ سنتز لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی $(L)N^2N$

برای سنتز این لیگاند، مقدار ۰/۰۳۰۴ گرم (۰/۱۴۲ میلی‌مول) از فروسن کربوکسی‌آلدئید را در ۷ میلی‌لیتر متانول در یک بالن دو دهانه حل کرده و زیر گاز آرگون قرار داده می‌شود. سپس مقدار ۰/۰۱۵۰ گرم (۰/۰۷۰۶ میلی‌مول) از ۳،۴-دی‌آمینوبنزوفنون را در ۷ میلی‌لیتر متانول حل کرده و به آرامی به محلول حاوی فروسنال در شرایط گاز آرگون اضافه می‌شود. پس از دو ساعت چند قطره اسید استیک گلاسیال به محیط واکنش اضافه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شده و رنگ محلول از قرمز به قهوه‌ای تغییر کرد. پس از تبخیر حلال، رسوب حاصل با متانول سرد و سپس با n-هگزان خالص سازی شده و پودر قهوه‌ای رنگ حاصل در شرایط خلأ قرار داده شد تا خشک شود. آنالیز عنصری محاسبه شده برای $[C_{35}H_{28}N_2Fe_2O]$: C, 69.56; H, 4.67; N, 4.63 و تجربی: C, 68.93; H, 4.23; N, 5.10% (نقطه ذوب $107^\circ C$ و بازده ۳۹ درصد).

۲-۴-۱-۱-۲ سنتز کمپلکس باز شیف پالادیوم با نسبت استوکیومتری ۱:۱، $[Pd(CH_3COO)_2(L)]$

برای سنتز کمپلکس پالادیوم (II)، مقدار ۰/۰۳۰۴ گرم (۰/۱۴۲ میلی‌مول) از فروسن کربوکسی‌آلدئید را در ۷ میلی‌لیتر متانول در یک بالن دو دهانه حل کرده و زیر گاز آرگون قرار داده می‌شود. سپس مقدار ۰/۰۱۵۰ گرم (۰/۰۷۰۶ میلی‌مول) از ۳،۴-دی‌آمینوبنزوفنون در ۷ میلی‌لیتر متانول به آرامی به محلول حاوی فروسنال در شرایط گاز آرگون اضافه می‌شود. پس از دو ساعت چند قطره اسید استیک گلاسیال به محیط واکنش اضافه شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد و سپس مقدار ۰/۰۱۵۹ گرم (۰/۰۷۰۸ میلی‌مول) از کمپلکس $[Pd(CH_3COO)_2]$ را به طور جداگانه در ۵ میلی‌لیتر متانول حل شده و به محلول داخل بالن اضافه می‌شود و برای مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای محیط واکنش انجام می‌شود. پس از تبخیر حلال، رسوبی حاصل می‌شود که با شستشو در حلال متانول خالص سازی شده و پودر قهوه‌ای حاصل در شرایط خلأ خشک می‌شود. آنالیز عنصری محاسبه شده برای $[C_{39}H_{34}N_2O_5PdFe_2]$: C, 56.50; H, 4.13; N, 3.38% و تجربی: C, 56.33; H, 3.91; N, 3.39% (نقطه ذوب $83^\circ C$ و بازده ۵۲ درصد).

۲-۴-۱-۳- سنتز کمپلکس باز شیف نیکل با نسبت استوکیومتری ۱:۱ [Ni(CH₃COO)₂(L)]

برای سنتز این کمپلکس، مقدار ۰/۰۳۰۴ گرم (۰/۱۴۲ میلی مول) از فروسن کربوکسی آلدئید را در ۷ میلی لیتر متانول در یک بالن دو دهانه حل کرده و زیر گاز آرگون قرار داده می شود. سپس مقدار ۰/۰۱۵۰ گرم (۰/۰۷۰۶ میلی مول) از ۳،۴-دی-آمینوبنزوفنون در ۷ میلی لیتر متانول به آرامی به محلول حاوی فروسنال در شرایط گاز آرگون اضافه می شود. پس از دو ساعت چند قطره اسید استیک گلاسیال به محیط واکنش اضافه شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شده و سپس مقدار ۰/۰۱۷۶ گرم (۰/۰۷۰۷ میلی مول) از کمپلکس نیکل استات ۴ آبه را به طور جداگانه در ۵ میلی لیتر متانول حل کرده و به محلول داخل بالن اضافه می شود و برای مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای محیط واکنش انجام می شود. پس از تبخیر حلال، رسوبی حاصل می شود که با شستشو در حلال متانول خالص سازی شده و پودر قهوه ای روشن حاصل در شرایط خلأ خشک می شود. آنالیز عنصری محاسبه شده برای [C₃₉H₃₄N₂O₅NiFe₂.6H₂O] : C, 54.91; H, 4.96; N, 3.28 و تجربی: C, 55.15; H, 4.62; N, 3.89% (نقطه ذوب ۱۰۹ °C و بازده ۵۵ درصد).

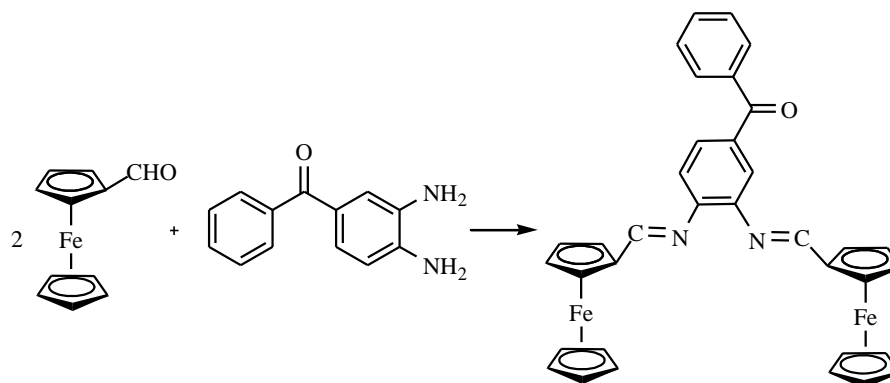
۲-۴-۱-۴- سنتز کمپلکس باز شیف مس با نسبت استوکیومتری ۱:۱ [Cu(CH₃COO)₂(L)]

برای سنتز کمپلکس مس، مقدار ۰/۰۳۰۴ گرم (۰/۱۴۲ میلی مول) از فروسن کربوکسی آلدئید را در ۷ میلی لیتر متانول در یک بالن دو دهانه حل کرده و زیر گاز آرگون قرار داده می شود. سپس مقدار ۰/۰۱۵۰ گرم (۰/۰۷۰۶ میلی مول) از ۳،۴-دی-آمینوبنزوفنون در ۷ میلی لیتر متانول به آرامی به محلول حاوی فروسنال در شرایط گاز آرگون اضافه می شود. پس از دو ساعت چند قطره اسید استیک گلاسیال به محیط واکنش اضافه شد. این محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد و سپس مقدار ۰/۰۱۴۱ گرم (۰/۰۷۰۶ میلی مول) از کمپلکس مس استات ۱ آبه را به طور جداگانه در ۵ میلی لیتر متانول حل کرده و به محلول داخل بالن اضافه می شود و برای مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای محیط واکنش انجام می شود. پس از تبخیر حلال، رسوبی حاصل می شود که با شستشو در حلال متانول خالص سازی شده و پودر قهوه ای تیره حاصل در شرایط خلأ خشک می شود. آنالیز عنصری محاسبه شده برای [C₃₉H₃₄N₂O₅CuFe₂. H₂O] : C, 58.25; H, 4.51; N, 3.48 و تجربی: C, 57.86; H, 4.23; N, 3.87% (نقطه ذوب ۸۵ °C و بازده ۵۹ درصد).

۳- بحث و نتیجه گیری

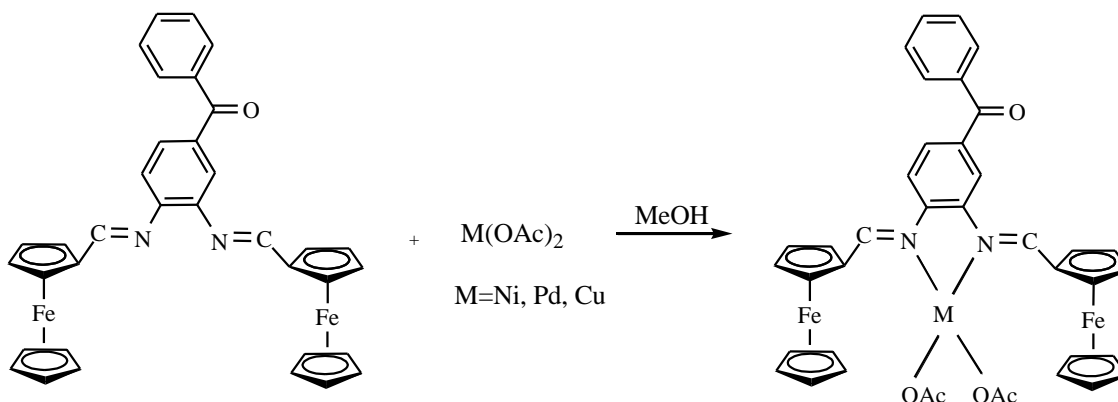
۲-۳- سنتز و شناسایی باز شیف دو دندانه‌ی N^N (L)

از واکنش تراکمی بین فروسن کربوکسی آلدئید با ۴،۳-دی-آمینوبنزوفنون با نسبت استوکیومتری ۱:۲ در حلال متانول، لیگاند دو دندانه‌ی N^N تهیه شده است (شکل ۱).



شکل ۱ سنتز باز شیف دو دندانه‌ی N^N

از واکنش باز شیف دو دندانه‌ی N^N و نمک‌های استات فلزی با نسبت ۱:۱ در حلال متانول کمپلکس‌های باز شیف فلزات طبق واکنش زیر سنتز شدند (شکل ۲). نتایج آنالیز عنصری مربوط به شیف باز و کمپلکس‌های سنتز شده نشان می‌دهد که توافق خوبی بین درصد آنالیز عنصری محاسباتی و تجربی وجود دارد. که به تایید ساختارهای ترکیبات سنتز شده کمک می‌کند.



شکل ۲- سنتز کمپلکس‌های باز شیف پالادیوم، نیکل و مس

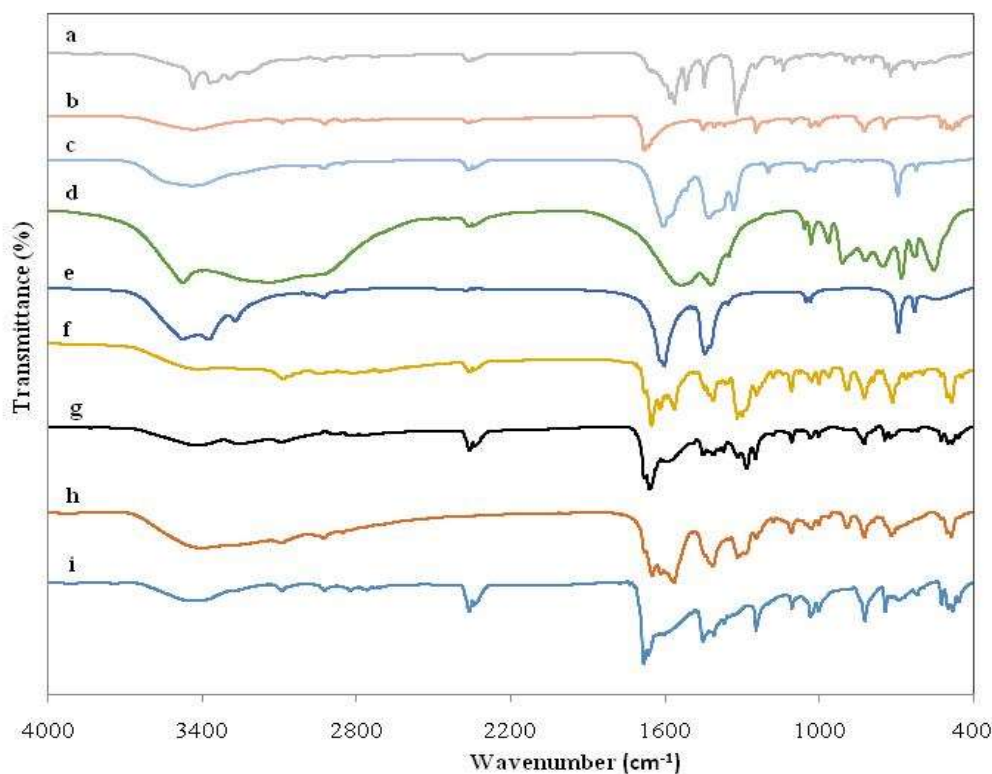
۱-۲-۳- طیف FT-IR

در طیف FT-IR باز شیف دو دندانه‌ی N^N وجود یک پیک بسیار قوی در ناحیه 1654 cm^{-1} تشکیل گروه ایمینی در این لیگاند را نشان می‌دهد. همچنین ظاهر نشدن پیک مربوط به گروه (C=O) آلدئیدی در ناحیه‌ی 1681 cm^{-1} تشکیل باز شیف را تایید می‌کند. علاوه بر آن گروه‌های آمینی (NH_2) در ناحیه‌ی $3017\text{--}3221\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند که حذف آن‌ها در طیف IR دلیل دیگری بر تشکیل باز شیف می‌باشد. همچنین پیک‌های ارتعاشی ضعیف در ناحیه‌ی $2706\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-H حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیل می‌باشند. در طیف IR این ترکیب پیک مربوط به گروه کربونیل در ناحیه‌ی 1675 cm^{-1} [۱۱] و ارتعاشات مربوط به C=C حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیل در ناحیه‌ی $1320\text{--}1446\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شده است [۱۲]. همچنین ارتعاشات مربوط به Fe-Cp حلقه‌های سیکلوپنتادی‌انیل در ناحیه‌ی 824 cm^{-1} ، 1027 cm^{-1} ، 1179 cm^{-1} دیده می‌شوند [۱۶-۱۳].

مقایسه‌ی طیف FT-IR باز شیف و کمپلکس‌های فلزی آن نشان می‌دهد که لیگاند باز شیف به یون‌های فلزی کوئوردینه شده است. در طیف FT-IR کمپلکس‌های پالادیوم و مس گروه ایمینی به ترتیب در ناحیه‌ی 1660 و 1663 cm^{-1} ظاهر شده است که با توجه به جابه‌جایی فرکانس گروه ایمینی، $(\text{CH}=\text{N})$ به سمت فرکانس‌های بالاتر کوئوردیناسیون لیگاند باز شیف به فلز را تایید می‌کند [۱۷]. همچنین برای کمپلکس نیکل گروه ایمینی در ناحیه‌ی 1649 cm^{-1} یعنی فرکانس‌های کم‌تر ظاهر شده است که نشان دهنده کمپلکس شدن نیکل با باز شیف می‌باشد [۱۸]. طیف FT-IR باز شیف و کمپلکس‌های سنتز شده در شکل ۳ مشاهده می‌شوند. همچنین کلیه داده‌های IR مربوط به شیف باز و کمپلکس‌های مربوطه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- داده‌های طیف FT-IR شیف باز و کمپلکس‌های نیکل و پالادیوم

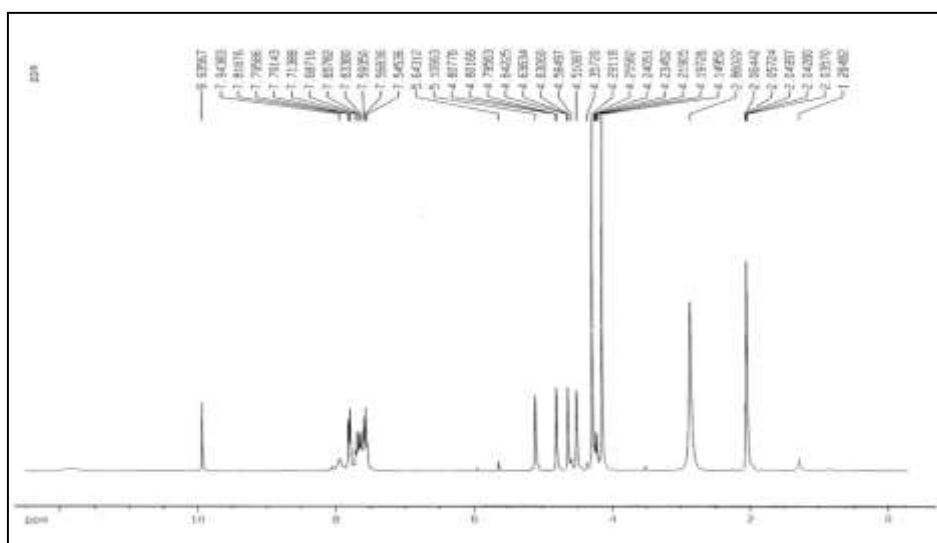
کمپلکس/لیگاند	فرکانس (cm^{-1})					
	C=N	سیکلوپنتادی‌انیل (C=C)	Fe-Cp	C=O	C-H	M-N
شیف باز	۱۶۵۴	۱۳۲۰-۱۴۴۶	۸۲۴-۱۱۷۹	۱۶۷۵	۲۹۳۰	----
کمپلکس پالادیوم	۱۶۶۰	۱۲۴۶-۱۴۵۱	۸۲۶-۱۱۸۲	۱۶۷۹	۲۹۲۲	۴۸۲
کمپلکس نیکل	۱۶۴۹	۱۲۴۴-۱۴۱۲	۸۲۴-۱۱۹۶	۱۶۷۹	۳۰۸۶	۴۸۵
کمپلکس مس	۱۶۶۳	۱۲۴۴-۱۴۵۲	۱۲۴۶-۸۲۶	۱۶۸۱	۲۹۳۴	۴۵۶



شکل ۳- طیف FT-IR آمین (a)، آلدئید (b)، پالادیوم استات (c)، نیکل استات (d)، مس استات (e)، باز شیف (f)، کمپلکس‌های پالادیوم (g)، نیکل (h) و مس (i)

۲-۲-۳- طیف $^1\text{H NMR}$

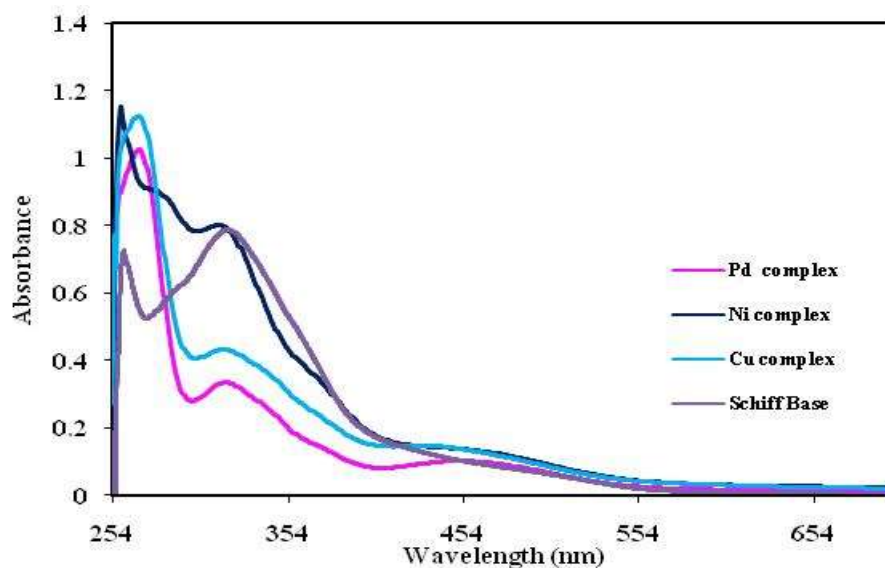
طیف $^1\text{H NMR}$ در حلال استون دوتره و در دمای اتاق با استفاده از TMS به عنوان استاندارد داخلی گرفته شده است. در طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند باز شیف پیک مربوط به گروه ایمینی ($-\text{HC}=\text{N}$) در ناحیه‌ی ۹/۸۴ ppm دیده می‌شود که تشکیل باز شیف را تایید می‌کند. یک پیک یکتایی با سطح زیر نمودار ۵/۰۲ در ناحیه‌ی ۴/۲۹ ppm مشاهده می‌شود که به ۵ هیدروژن حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیل پایینی نسبت داده می‌شود. برای حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیل بالایی دو دسته هیدروژن دیده می‌شود که به صورت دو دسته پیک سه تایی در ناحیه‌ی ۴/۵۱ ppm و ۴/۵۸ ppm با سطح زیر نمودار ۲ برای آنها دیده می‌شود و پیک‌های مشاهده شده در ۷/۵۴-۷/۸۲ مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های بنزنی است. همچنین در طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس نیکل علاوه بر پیک مربوط به گروه ایمینی یک پیک یکتایی با سطح زیر نمودار ۴/۸۹ مشاهده شده که به ۵ هیدروژن حلقه‌ی سیکلوپنتادی-انیل پایینی نسبت داده می‌شود. برای حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیل بالایی دو دسته هیدروژن در ناحیه‌ی ۴/۵۱ ppm و ۴/۶۴ دیده می‌شود و پیک مشاهده شده در ناحیه‌ی حدود در ۷/۵۴-۷/۸۲ مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌ی بنزنی می‌باشد. طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند باز شیف به عنوان نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۹،۲۰].



شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$ باز شیف دو دندان‌ه نیتروژن دار شامل لیگاند فروسن

۳-۲-۳- طیف الکترونی

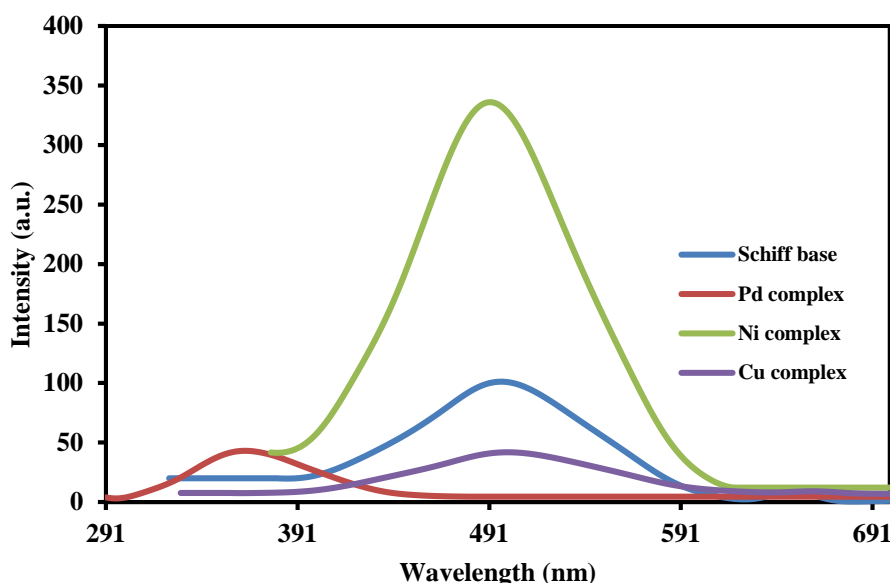
طیف UV-Vis محلول $3/3 \times 10^{-4}$ مولار از لیگاند باز شیف و $2/5 \times 10^{-5}$ مولار از کمپلکس‌های سنتز شده در حلال DMSO مورد بررسی قرار گرفت. پیک قوی در ناحیه‌ی ۲۶۲-۲۷۳ nm به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و پیک ظاهر شده در ناحیه‌ی ۳۲۲-۳۳۰ nm به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شود که هم‌خوانی خوبی با طول موج‌های ذکر شده در منابع دارد [۲۰،۲۱]. طیف مربوط به MLCT کمپلکس‌ها در ناحیه ۴۶۷-۴۷۵ nm دیده می‌شود به منظور مقایسه، طیف‌های الکترونی مربوط به ترکیبات سنتزی در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵- طیف UV-Vis باز شیف و کمپلکس های مربوطه

۴-۲-۳- مطالعه‌ی طیف فلورسانس

طیف فلورسانس محلول 3×10^{-4} مولار از ترکیبات سنتز شده در حلال DMSO مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. شدت فلورسانس در مورد کمپلکس های پالادیوم و مس کم تر از لیگاند باز شیف بوده و در مورد کمپلکس نیکل شدت فلورسانس با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی افزایش می یابد (شکل ۶). در مطالعه طیف فلورسانس مربوط به کمپلکس های فلزی دو نکته ممکن است وجود داشته باشد. اگر کاهش شدت در پیکهای فلورسانس کمپلکس وجود داشته باشد به سبب آشفتگی مغناطیسی و فعالیت اکسید و احیا، یون های فلزات واسطه می باشد [۲۲، ۲۳]. ولی افزایش در شدت فلورسانس به کوئوردیناسیون لیگاند به یون های فلزی نسبت داده می شود. کوئوردیناسیون لیگاند به فلز، صلب بودن لیگاند باز شیف را افزایش می دهد و از دست دادن انرژی بوسیله ارتعاشات گرمایی کاهش می یابد [۲۴]. لازم به ذکر است که در کمپلکس های فلزی نشر از $\pi \rightarrow \pi^*$ لیگاند و همچنین MLCT/LMCT حالت های برانگیخته منشا می گیرد.



شکل ۶-طیف نشری باز شیف و کمپلکس های پالادیوم، نیکل و مس ($\lambda_{exc} = 322, 330, 272, 324 \text{ nm}$)

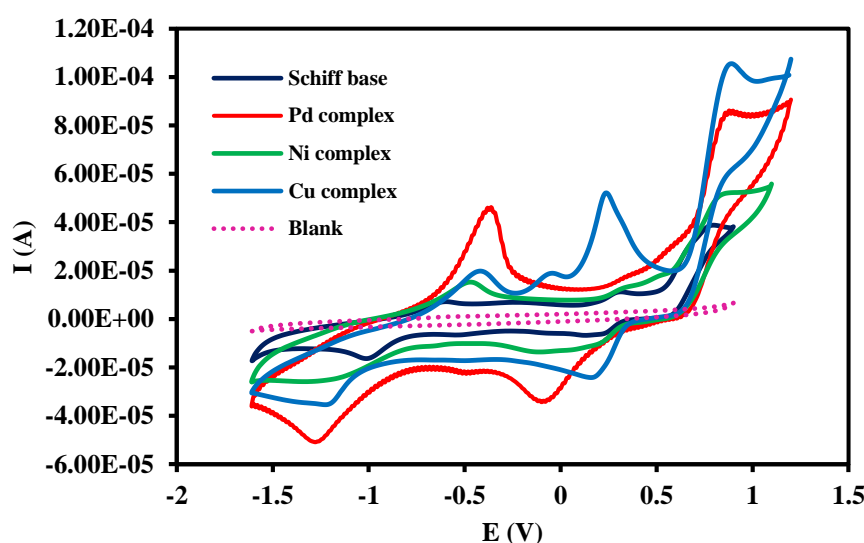
۵-۲-۳- اندازه گیری هدایت

هدایت محلول $10^{-4} \times 3/3$ مولار ترکیبات سنتز شده در حلال استون برحسب $\mu\text{s.cm}^{-1}$ اندازه گیری شد و سپس به منظور مقایسه با جداول و داده های گزارش شده به هدایت مولی (Λ_M) بر حسب $(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ تبدیل شد. مقادیر بدست آمده برای هدایت مولی کمپلکس های سنتز شده در گستره $17-28 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ بود که نشان دهنده غیر الکترولیت بودن کلیه کمپلکس های سنتزی است [۲۵]. اندازه گیری هدایت نشان می دهد که هیچ کدام از کمپلکس های سنتزی الکترولیت نیستند و در نتیجه هیچ یک ساختار یونی ندارند.

۳-۴- مطالعات الکتروشیمیایی لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی N^N

در طیف الکتروشیمی لیگاند باز شیف یک پیک کاتدی با پتانسیل $E_{pc} = 0/638 \text{ V}$ دیده می شود که مربوط به احیا برگشت پذیر لیگاند گروه فروسن می باشد و پیک آندی مربوط به آن در $E_{pa} = 0/769 \text{ V}$ دیده می شود. همچنین پیک احیای برگشت پذیر دیگر باز شیف در $E_{pc} = 0/255 \text{ V}$ دیده می شود که پیک آندی آن در ناحیه ی $E_{pa} = 0/275 \text{ V}$ دیده می شود. یک پیک کاتدی با پتانسیل احیای $E_{pc} = -0/973 \text{ V}$ مربوط به احیای گروه ایمینی باز شیف (HC=N) و تشکیل یک آمین اشباع می باشد [۲۶]. ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس پالادیوم یک مرحله احیا را در ناحیه ی $E_{pc} = 0/727$ نشان می دهد که مربوط به احیا برگشت پذیر فروسن بوده که جزیی از لیگاند است $\text{Fe(III)} \rightleftharpoons \text{Fe(II)}$ و پیک آندی مربوطه در ناحیه $E_{pa} = 0/837 \text{ V}$ دیده می شود. پیک احیا دیگر مربوط به احیای غیر برگشت پذیر $\text{Pd(II)} + e \rightarrow \text{Pd(I)}$ بوده و در $E_{pc} = -0/039 \text{ V}$ ظاهر شده است [۲۷]. سایر پیک های مشاهده شده مربوط به لیگاند می باشد. شکل ۷ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس پالادیوم را نشان می دهد که به عنوان نمونه آورده شده است. همچنین برای کمپلکس باز شیف نیکل یک پیک احیا برگشت پذیر در ناحیه ی حدود $0/673 \text{ V}$

$E_{pa} = 0.827V$ و E_{pc} ظاهر شده است که با احیا فروسن تطابق دارد و i_{pa}/i_{pc} برای آن نزدیک به یک می‌باشد. همچنین یک پیک احیای غیر برگشت پذیر مربوط به $Ni(II)$ در ناحیه $-1/19$ ولت مشاهده می‌شود [۳۱-۲۸]. سایر پیک‌های مشاهده شده مربوط به باز شیف می‌باشد که به دلیل کمپلکس شدن مکان پیک‌های مربوط به آن جا به جا شده است [۳۲-۳۴]. برای کمپلکس مس پیک احیا فروسن در ناحیه $E_{pc} = 0.666V$ و $E_{pa} = 0.890V$ دیده می‌شود و i_{pa}/i_{pc} برای آن نزدیک به یک می‌باشد. همچنین یک پیک احیای شبه برگشت پذیر در ناحیه $-1/157V$ دیده می‌شود که مربوط به احیا مس در تعادل $(Cu(II) \rightleftharpoons Cu(I))$ می‌باشد سایر پیک‌های مشاهده شده مربوط به باز شیف می‌باشد که به دلیل کمپلکس شدن مکان های مربوط به آن جا به جا شده است [۳۵].



شکل ۷- ولتاموگرام چرخه‌ای باز شیف و کمپلکس‌های آن با سرعت روبش 100 mV s^{-1}

۳- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، باز شیف جدید شامل گروه فروسن و کمپلکس‌های پالادیوم، نیکل و مس دارای باز شیف دو دندان نیتروژن دار سنتز شده و سپس با روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی شامل FT-IR، 1H NMR، UV-Vis، آنالیز عنصری و هدایت سنجی مورد شناسایی قرار گرفتند. همچنین خاصیت فوتولومینسانس این ترکیبات مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت که نتایج بدست آمده نشان داد در بین کمپلکس‌های سنتز شده نیکل و مس به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار شدت فلورسانس می‌باشند. همچنین خواص الکتروشیمیایی لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن در حلال DMSO مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که کمپلکس‌ها می‌توانند به گونه‌های مختلف اکسید و احیا شوند و در همه ی موارد کلیه پیک‌های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. محاسبه هدایت مولی کمپلکس‌های سنتز شده در گستره $17-28 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ بود که نشان دهنده غیر الکترولیت بودن کلیه کمپلکس‌های سنتزی است.

۴- تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه دامغان برای فراهم کردن کلیه امکانات مربوط به این کار تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۵- مراجع

- [1] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, Germany, (1995).
- [2] N. Raman, S. Sobha, A. Thamarachelvan, *Spectrochimica Acta A*, **78** (2011) 888.
- [3] Zh. Liu, Y. Ci, L. H. Hu, Y.J., Yin, J., Hu, P.Z., *Thermochimica Acta*, **440** (2006) 51.
- [4] A. Soleymanpour, B. Shafaatian, K. Kor, A.R. Hasaninejad, *Monatshefte für Chemie*, **143** (2012) 181.
- [5] S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Helvetica Chimica Acta*, **74** (1999) 11.
- [6] S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Arzneimittel Forschung*, **50** (2000) 55.
- [7] M. Salehi, M. Kubicki, M. Jafari, M. Galini, F. Soleimani, *Journal of Applied Chemistry*, **13** (2019) 103.
- [8] J.L. Kelley, J.A. Linn, D.D. Bankston, C.J. Burchall, F. E. Soroko, B.R. Cooper, *Journal of Medicinal Chemistry*, **38** (1995) 3676.
- [9] T. Kondori, N. Akbarzadeh, *Journal of Applied Chemistry*, **13** (2019) 29.
- [10] B. Shafaatian., A. Baharian, *Phosphorus, Sulfur Silicon and the Related Elements*, **192** (2017) 1102.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley and Sons, (1986) 137.
- [12] A.Z. EL-Sonbati, A.A. EL-Bindary, A.A. AL-Sarawy, *Spectrochimica Acta A*, **58** (2002) 2771.
- [13] F.A. Abdlseed, M.M. EL-ajaily, *International Journal of Pharmaceutical Technology and Research*, **1** (2009) 1097.
- [14] N. Mohammadi, A. Ganesan, C.T. Chantler, F. Wang, *Journal of Organometallic Chemistry*, **713** (2012) 51.
- [15] E.R. Lippincott, R.D. Nelson, *Spectrochimica Acta A*, **10** (1958) 307.
- [16] T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin, *Journal of Organometallic Chemistry*, **695** (2010) 2586.
- [17] P. Tomasik, Z. Ratajewicz, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine Metal Complexes*, New York: John Wiley and Sons, (2009), 78.
- [18] B. Shafaatian, A. Soleymanpour, N. Kholghioskouei B. Notash, S.A. Rezvani, *Spectrochimica Acta A*, **128**, P. 363 (2014).
- [19] B. Shafaatian, M. Hashemibagha, B. Notash, S.A. Rezvani, *Journal of Organometallic Chemistry*, **791** (2015) 51.

- [20] B. Shafaatian, M. Atghaei, S.A. Rezvani, *Journal of Chinese Chemical Society*, **64** (2017) 1524.
- [21] R. Siddiqui, A.P. Raj, A.K. Saxena, *Synthesis and Reactivity of Inorganic Metal Organic Chemistry*, **26** (1996) 1189.
- [22] A. W. Czarnik, *Chemical Biology*, **2** (1995) 423.
- [23] A. W. Varnes, , R.B. Dodson, , E.L. Wehry, *Journal of American Chemical Society*, **94** (1972) 946.
- [24] D. Das, B.G. Chand, K.K. Sarker, J. Dinda, C. Sinha, *Polyhedron*, **25** (2006) 2333.
- [25] V. Geary, *Coordination Chemistry Reviews*, **7** (1971) 81.
- [26] S. Bask, S. Sen, S. Banerjee, S. Mitra, G. Rosair, M.T.G. Rodriguez, *Polyhedron*, **26** (2007). 5104.
- [27] G. Wang, J.C. Chang, *Synthesis and Reactivity of Inorganic Metal Organic Chemistry*, **24** (1994) 1091.
- [28] I.C. Santos, Vilas-Boas, M. F. M. Piedade, C. Friere, M.T. Duarte, B. De Castro, *Polyhedron*, **19** (2000) 655.
- [29] L. Gomes, E.S. Periera, B. De Castro, *Inorganica Chimica Acta*, **271** (2000) 83.
- [30] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *Inorganica Chimica Acta*, **69** (1983) 247.
- [31] C. Freire, B. De Castro, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (1998) 1491.
- [32] F. Mohammadtabar, B. Shafaatian, A. Soleymanpour, B. Notash, S.A. Rezvani, *Transition Metal Chemistry*, **41** (2016) 475.
- [33] B. Shafaatian, Z. Ozbakzaei, B. Notash, S.A. Rezvani, *Spectrochimica Acta A*, **140** (2015), 248.
- [34] B. Shafaatian, E. Maasoumi, *Journal of Chinese Chemical Society*, **62** (2015) 349.
- [35] S. Zolezzi, E. Spodine, A. Decinti, *Polyhedron*, **21** (2002) 55.

