

سنتز، شناسایی، مطالعه تئوری و بررسی خواص نوری یک لیگند جدید از خانواده

ترکیبات آزو-آزومتین در حضور برخی کاتیون های فلزی

زهره شقاقی* و مینا خیراله پور

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۰۳ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۵/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۹

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، ۴-برومو-۲،۱-بیس[۲-هیدروکسی-۵-(۴-نیترو فنیل آزو) بنزیلیدن آمینو] بنزن (H_2L) از خانواده ترکیبات آزو شیف باز از واکنش تراکمی ۱-(۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن و ۴-برومو-۲،۱-دی آمینو بنزن تهیه و با تکنیک های مختلف طیف سنجی و آنالیز عنصری شناسایی شد. مطابق منابع موجود، ترکیباتی که دارای گروههای آزو در موقعیت پارای حلقه فنولی می باشند، می توانند در محلول به دو شکل توتومری آزوفنل و کینون-هیدرازون وجود داشته باشند. عوامل زیادی مانند نوع حلال، دما و نوع استخلاف می توانند شکل های توتومری را تحت تاثیر قرار دهند. بررسی طیف های UV-Vis لیگند H_2L در حلال DMSO و مخلوط حلال های آب و DMSO نشان داد که سولواتوکرومی برای این نوع لیگندها می تواند متأثر از انتقال پروتون یا تغییر ممان دو قطبی حلال باشد، طوریکه وجود یک باند جذبی پهن در ناحیه بالاتر از ۵۰۰ نانومتر و با شدت زیاد در حلال DMSO خالص می تواند مربوط به جابجا شدن تعادل فرم های توتومری باشد. همچنین با افزایش pH و دپروتونه شدن گروههای هیدروکسیل، تعادل کتو-انول در محلول تحت تاثیر قرار گرفت و در نتیجه شدت باندهای جذبی اصلی و رنگ محلول به طرز چشمگیری تغییر یافت. بالاخره بررسی طیف های UV-Vis لیگند در حضور کاتیون های Cd^{2+} ، Ca^{2+} ، Ag^+ ، Na^+ ، Pb^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Hg^{2+} و Zn^{2+} در مخلوط حلال های DMSO و آب نشان داد که با افزایش همه کاتیون های ذکر شده، شدت جذب های اصلی به طور قابل ملاحظه ای تغییر می کند. در حالت عمومی شدت انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ افزایش و $\pi \rightarrow \pi^*$ کاهش یافت. چنین به نظر می رسد که تشکیل کمپلکس با فلزات ذکر شده، شکل های توتومری را تحت تاثیر قرار می دهد، اما فلزات مختلف به یک میزان این تعادل را به سمت تشکیل کینون-هیدرازون جابجا نمی کنند، هر چند که دلیل آن کاملاً مشخص نیست. در نهایت خصوصیات الکترونی و ساختاری لیگند H_2L با استفاده از محاسبات DFT و TD-DFT تجزیه و تحلیل گردید.

کلمات کلیدی - لیگند های آزو-آزومتین، اثر حلال، اسپکتروفوتومتری UV-Vis، محاسبات DFT.

۱- مقدمه

شیف بازها، ترکیبات قدیمی می باشند که از واکنش تراکمی میان آلدئیدها و آمین های نوع اول حاصل می شوند. این ترکیبات بسیار متنوع می باشند و به دلیل قابلیت کوئوردینه شدن به کاتیون های فلزات واسطه و اصلی و نیز توانایی زوج شدن با سایر گروههای عاملی توجه زیادی را در حوزه های مختلف شیمی به خود جلب کرده اند. از جمله این ترکیبات می

توان آزو شیف بازها را به عنوان مثال ذکر کرد. این ترکیبات که دارای هر دو گروه عاملی آزو (-N=N-) و ایمین (-HC=N-) می باشند، به آسانی از واکنش تراکمی یک ترکیب رنگی دارای گروه عاملی آزو و آلدهید با آمین های آروماتیک یا آلیفاتیک نوع اول تهیه می شوند [۱]. هم شیف بازها و هم ترکیبات آزو در زمینه های مختلف مانند پزشکی، داروسازی و شیمی کوئوردیناسیون کاربردهای وسیع دارند. تا به حال برخی فعالیت های بیولوژیکی مانند خواص ضد قارچ، ضد باکتری، ضد تومور، ضد ویروس و غیره برای هر دو گروه از ترکیبات ذکر شده گزارش شده است [۹-۲]. علاوه بر کاربردهای ذکر شده، ترکیبات آزو شیف باز می توانند به عنوان سنسور های شیمیایی مهم جهت تشخیص انتخابی کاتیون ها، آنیون ها و مولکول های خنثی به کار روند [۱۰-۱۶]. این ترکیبات به عنوان لیگند به آنیون ها متصل می شوند و یا با کاتیون ها بر هم کنش می کنند و در نتیجه رنگ محلول یا موقعیت ماکزیمم باند جذبی را تغییر می دهند و بنابراین می توانند جهت شناسایی گونه یا گونه های خاصی به کار روند. اخیراً توجه زیادی به مطالعه ترکیبات آزو شیف باز حاوی گروههای هیدروکسیل شده است. این ترکیبات در محلول می توانند به شکلهای توتومری آزوفنل و کینون-هیدرازون و همچنین انول ایمین-کتو آمین وجود داشته باشند. توتومریزاسیون در مشتقات پلی هیدروکسی رنگ های آزو-آزو متین نقش کلیدی و ارزشمند در شیمی و بیوشیمی ایفا می کند [۱۷]. وجود شکل های مختلف توتومری در این ترکیبات، خصوصیات فوتوشیمیایی آنها را به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می دهد. توتومرهای مختلف تفاوت های عمده در رنگ و خواص شیمیایی دارند و از این رو می توانند کاربردهای متفاوتی داشته باشند. از طرف دیگر، پایداری شکل های توتومری در این ترکیبات با عوامل مختلف تحت تاثیر قرار می گیرد که از جمله آنها می توان به کمپلکسه شدن، دما، نوع استخلاف و قطبیت حلال اشاره کرد [۱۸]. با در نظر گرفتن مجموع این عوامل، در این پژوهش، یک ترکیب جدید از خانواده لیگند های آزو-آزومتین از واکنش تراکمی ۱-(۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن با ۴-برومو-۲،۱-دی آمینو بنزن تهیه و با تکنیک های مختلف طیف سنجی مانند طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیس هسته و طیف سنجی فرا بنفش- مرئی و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار می گیرد (طرح ۱). ترکیب جدید با علامت اختصاری H_2L مشخص می شود. در ادامه خواص نوری ترکیب در مخلوط حلال های آب و دی متیل سولفوکسید با نسبت های مولی مختلف در غیاب و حضور برخی کاتیون های دو ظرفیتی و تک ظرفیتی فلزات واسطه و اصلی مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین تاثیر pH محلول در طیف الکترونی لیگند تهیه شده مطالعه می شود. در نهایت جهت درک بهتر خواص الکترونی و ساختاری ترکیب آزو شیف باز تهیه شده، مطالعات تئوری با استفاده از محاسبات DFT انجام می شوند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

تمامی مواد و حلال های مورد استفاده در این پژوهش که تولید شرکت مرک آلمان می باشند، بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین پیش لیگند ۱- (۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن مطابق منابع موجود تهیه شد [۱].

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

در این کار پژوهشی دستگاه های FT-IR مدل Bruker Tensor 27، NMR مدل Bruker AVANC-400 (400 MHz)، UV-Vis مدل SP، UV-Vis مدل PG Instruments Ltd، 60 UV/vis Spectrometer، pH متر مدل pH/mV/Temp.meter، آنالیز عنصری مدل Elementar Vavio ELIII S.N:11086101 و نقطه ذوب مدل Electrothermal 9100 استفاده شدند.

۲-۳- سنتز لیگند ۴-برومو-۱،۲- بیس [۲-هیدروکسی-۵-(۴-نیترو فنیل آزو) بنزیلیدن آمینو] (H₂L)

۱- (۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن (۲/۰۰ گرم، ۷/۳۸ میلی مول) در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل شد، سپس محلول ۴-برومو-۱،۲-دی آمینو بنزن (۰/۵۳۰ گرم، ۳/۷۲ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر اتانول قطره قطره به محلول فوق تحت شرایط بازروانی اضافه شد. بلافاصله رنگ محلول تغییر یافت و رسوب تشکیل شد. بازروانی مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت ادامه یافت (پایان واکنش از طریق کروماتوگرافی با لایه نازک کنترل شد). بعد از این مدت، محلول صاف و رسوب بدست آمده با اتانول شستشو داده شد و سپس خشک گردید. جهت خالص سازی بیشتر، محصول در مخلوط حلال های اتانول-دی کلرومتان نوبلور شد. در نهایت ماده جامد با رنگ نارنجی متمایل به قهوه ای به دست آمد (وزن جامد، ۰/۵۴۳ گرم و بازده تشکیل آن ۷۳٪ محاسبه شد).

۲-۴- مطالعات اسپکتروفوتومتری فرابنفش - مرئی

جهت بررسی پاسخ نوری لیگند به کاتیون های Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Pb^{2+} ، Ag^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} و Hg^{2+} به محلول 10^{-5} مولار لیگند در حلال DMSO و همچنین در مخلوط حلال های DMSO و آب با نسبت های مولی ۹ به ۱ و ۸ به ۱، مقدار 10^{-5} مولار از هر کدام از کاتیون های ذکر شده به صورت نمک های استات آنها اضافه و بلافاصله طیف های فرا بنفش - مرئی ثبت شدند.

۲-۵- بهینه سازی ساختار و مطالعات DFT

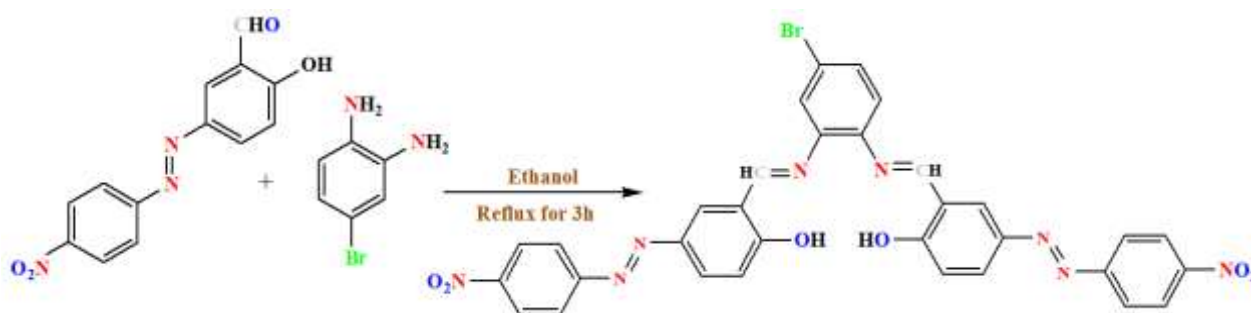
محاسبات تئوری با استفاده از برنامه Gaussian 09 نسخه ی D.01 انجام شد [۱۹]. ساختار مولکولی برای لیگند شیف باز **H₂L** با استفاده از روش BELYP (تابع مرکب از سه پارامتر Becke و تابع تصحیح شده LYP) و تابع پایه 6-311G بهینه شد [۲۰]. هیچ محدودیت تقارنی در حین بهینه سازی آرایش یا ساختار مولکولی بکار نرفت. برای محاسبه خواص حالت برانگیخته، روش TD-DFT در سطح B3LYP-6-311G برای لیگند شیف باز با استفاده از دی متیل سولفوکسید به عنوان حلال به همراه انرژی های حالات برانگیخته، قدرت های نوسانی و توزیع اوربیتال ها برای پنجاه انتقال یکتایی به یکتایی در آرایش بهینه شده در حالت پایه، مورد استفاده قرار گرفت [۲۲].

۳- نتایج و بحث

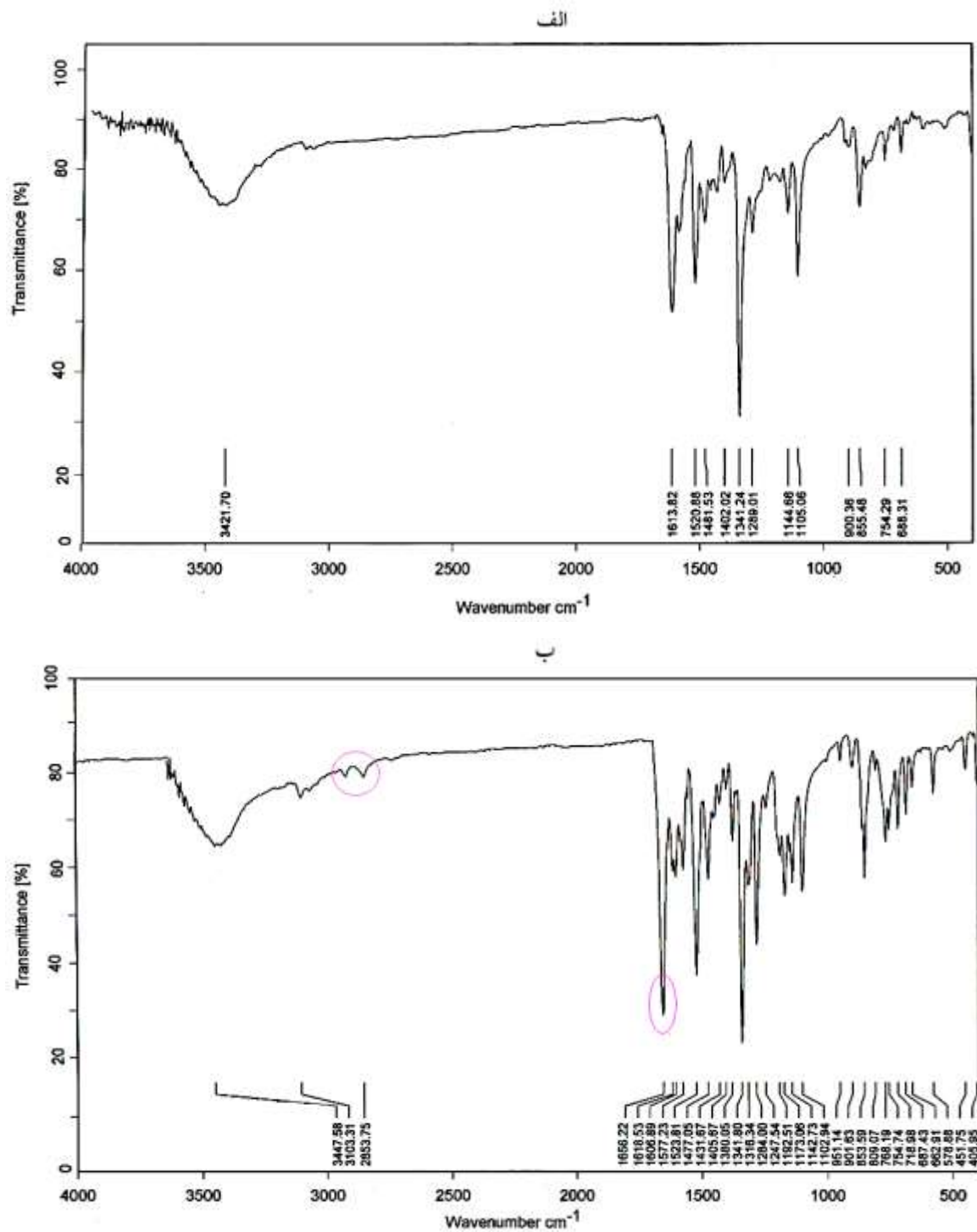
۳-۱- شناسایی ترکیب تهیه شده

۳-۱-۱- طیف FT-IR

شکل ۱ طیف های FT-IR لیگند **H₂L** و پیش لیگند ۱-(۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن را نشان می دهد. به طور کلی در طیف FT-IR لیگند ارتعاشات کششی گروههای آزو، نیترو، هیدروکسو و ایمین مشاهده می شوند. مهمترین تفاوت طیف FT-IR لیگند تهیه شده در مقایسه با ترکیب ۱-(۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن، حذف ارتعاش کششی گروه آلدهیدی در 1656 cm^{-1} و ارتعاشات کششی -CH- آلدهیدی در 2850 cm^{-1} و 2950 cm^{-1} و ظهور پیک جذبی جدید و قوی در 1613 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند ایمینی است می باشد. ضمن آنکه ارتعاشات کششی گروههای آزو ترانس و سیس به ترتیب به صورت پیک های جذبی تیز و متوسط در 1481 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} ارتعاشات کششی گروههای نیترو به صورت پیک جذبی قوی و تیز در 1341 cm^{-1} و ارتعاشات کششی متقارن گروه های هیدروکسیل فنلی به صورت باند جذبی پهن در 3421 cm^{-1} مشاهده می شوند. در پایان قابل ذکر است که پیک جذبی متوسط که در 855 cm^{-1} مشاهده می شود، می تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوند کربن- برم (برماین) باشد [۲۳ و ۲۴].



طرح ۱: واکنش تهیه لیگند **H₂L**

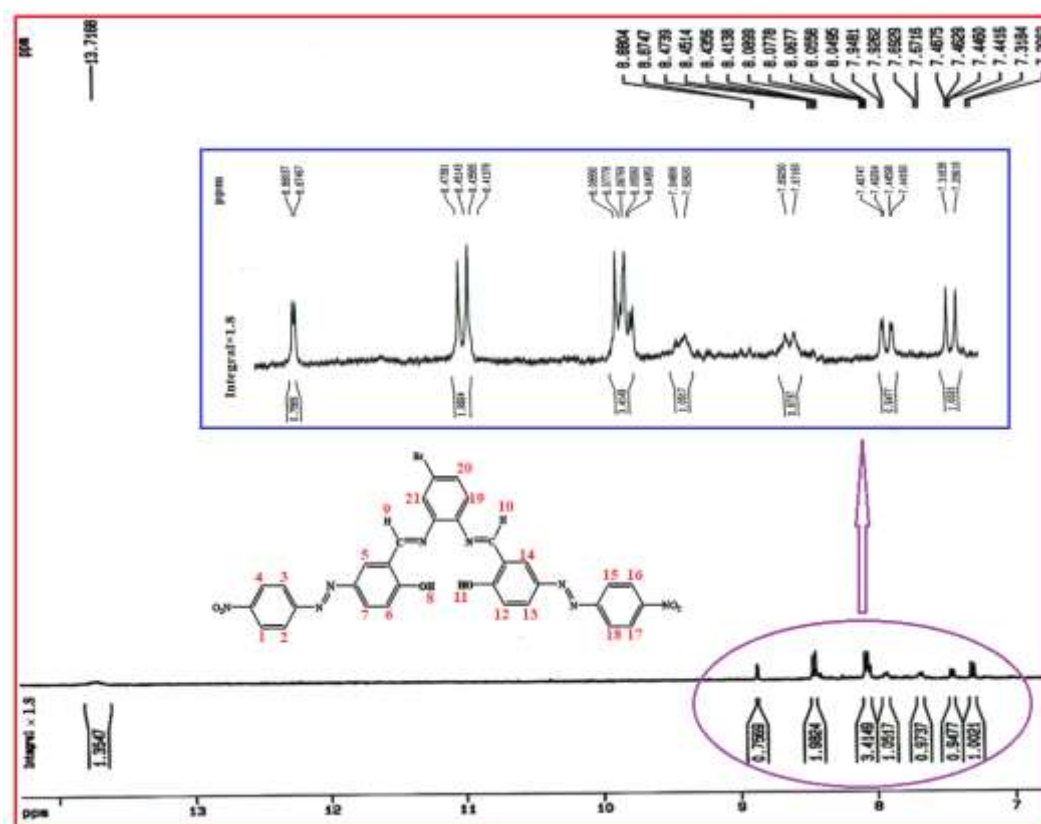


شکل ۱: طیف FT-IR لیگند H_2L (الف) و پیش لیگند ۱- (۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴- نیترو بنزن

۳-۱-۲- طیف 1H NMR

در طیف 1H NMR ترکیب H_2L تشکیل پیوند ایمینی با حذف سیگنال یکتایی در $\delta = 11/43$ ppm که مربوط به هیدروژن آلدهیدی می‌باشد [۱] و ظهور یک پیک یکتایی جدید در $\delta = 8/87$ ppm که مربوط به هیدروژن های کربن های متصل به نیتروژن های ایمینی است، اثبات می‌شود. سیگنال پروتون های گروه های OH- متصل به حلقه های آروماتیک به صورت

پیک یکتایی پهن در $\delta = 13/71$ ppm ظاهر می‌شوند. ضمن آنکه سایر پروتون های حلقه های آروماتیک در نواحی ppm $7/30 - 8/44$ مشخص می‌شوند (شکل ۲ و جدول ۱).



شکل ۲: طیف ^1H NMR لیگند H_2L در حلال DMSO-d_6

جدول ۱: جابجایی های شیمیایی (δ) و ثابت های کوپلاژ (J) پروتون های لیگند H_2L

J(Hz)	انتگرسیون و شماره گذاری پروتون ها	جابجایی های شیمیایی δ TMS (ppm)
	[s, ۲H.OH] (۸,۱۱)	۱۳/۷۱
	[s, ۲H.-CH=N-] (۹,۱۰)	۸/۸۷
۹/۰۰	[d, ۴H.ArH] (۱,۴,۱۶,۱۷)	۸/۴۴
	[m, ۶H.ArH] (۲,۳,۷,۱۳,۱۵,۱۸)	۸/۰۴-۸/۰۸
۸/۷۴	[d, ۲H.ArH] (۲۰,۲۱)	۷/۹۳
۸/۵۲	[d, ۲H.ArH] (۵,۱۴)	۷/۶۸
۱/۸۱ و ۱/۷۵	[d of d, ۱H.ArH] (۱۹)	۷/۴۵
۸/۸۷	[d, ۲H, ArH] (۶,۱۲)	۷/۳۰

۳-۱-۳- آنالیز عنصری

جدول ۲ نتایج آنالیز عنصری را برای ترکیب H_2L نشان می‌دهد. اعداد داخل پارانتر نتایج محاسبه ای یا تئوری اند و اعداد بیرون پارانتر تجربی می‌باشند. مقایسه نتایج توافق خوبی را بین داده های تجربی و محاسبه ای نشان می‌دهد.

جدول ۲: داده های آنالیز عنصری برای ترکیب H₂L

درصد هیدروژن	درصد نیتروژن	درصد کربن	جرم مولکولی	فرمول مولکولی پیشنهادی	علامت اختصاری
۲/۳۵۰ (۳/۰۰)	۱۴/۰۰ (۱۳/۷۰)	۴۸/۵۶ (۴۸/۸۲)	۸۱۷/۲۵	C ₃₂ H ₂₁ O ₆ N ₈ Br.1.25CH ₂ Cl ₂ .H ₂ O	H ₂ L

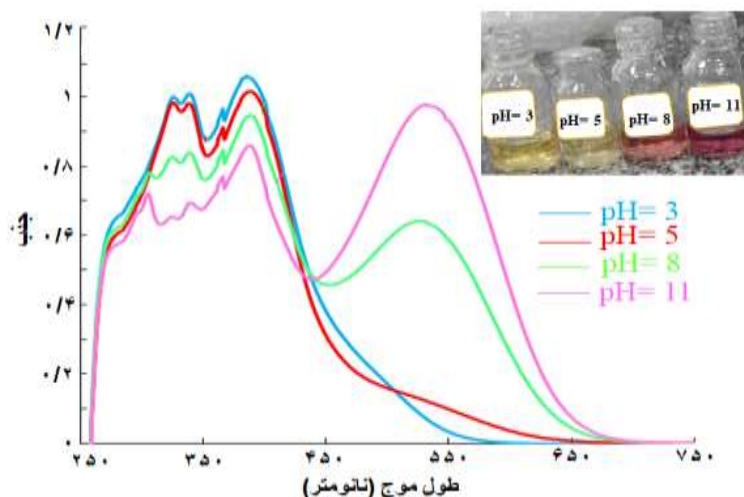
۳-۲- طیف های UV-Vis

۳-۲-۱- بررسی اثر حلال

طیف UV-Vis لیگند H₂L در حلال DMSO و مخلوط حلال های DMSO و آب با نسبت های مولی ۹ به ۱ و ۸ به ۱ با غلظت تقریبی ۱۰^{-۵} × ۲ مولار در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف جذبی H₂L در حلال DMSO دو پیک تیز و قوی در $\lambda = 263 \text{ nm}$ و $\lambda = 325 \text{ nm}$ و دو باند جذبی پهن در $\lambda = 389 \text{ nm}$ و $\lambda = 542 \text{ nm}$ نشان می دهد که به ترتیب به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های آروماتیک، $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه های ایمین، $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو و $n \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو نسبت داده می شوند [۲۴]. این باند های جذبی برای لیگند در مخلوط حلال های DMSO و آب با نسبت های حجمی ۹ به ۱ و ۸ به ۱ نیز مشاهده می شوند (جدول ۳). ترکیبات دارای گروه های عاملی آزو، عموماً دو باند جذبی پهن در ناحیه ۵۰۰-۳۰۰ نانومتر نشان می دهند که مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو می باشند [۲۵]. همچنین ترکیباتی که دارای گروه های آزو در موقعیت پارای حلقه های فنلی می باشند، می توانند در محلول به دو شکل کتون و انولی در حالت تعادل باهم وجود داشته باشند. عوامل مختلفی مانند نوع حلال، دما، نوع استخلاف، تشکیل کمپلکس و غیره می توانند این تعادل را تحت تاثیر قرار دهند و بنابراین شدت دو باند جذبی پهن ذکر شده را تغییر دهند. مطابق منابع موجود باند جذبی پهن با طول موج پایین منطقه برتری فرم انولی و باند جذبی پهن با طول موج بلندتر منطقه برتری فرم کتون می باشد [۲۶-۲۹]. در کار پژوهشی حاضر، بررسی طیف های UV-Vis لیگند در حلال های آب و DMSO نشان می دهد که با افزایش مقدار آب و در نتیجه تغییر ممان دوقطبی حلال، شدت انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به گروه های آزو افزایش و $n \rightarrow \pi^*$ کاهش می یابد. این امر می تواند مربوط به اثر سولواتوکرومی برای این نوع لیگندها متأثر از انتقال پروتون یا تغییر ممان دوقطبی حلال باشد [۳۰-۳۲]. حلال با ممان دوقطبی بالا مانند DMSO طوری تعادل فرم های کتون و انولی (توتومریزاسیون کتو- انول) را تحت تاثیر قرار می دهد که یک باند جذبی پهن اضافی در حوالی ۵۴۲ نانومتر برای لیگند در این حلال مشاهده می شود [۳۰-۳۲ و ۱۸]. در طرح ۲، توتومریزاسیون کتو- انول برای لیگند H₂L نشان داده شده است.

جدول ۳: طول موج انتقالات الکترونی در حلال های DMSO و آب با نسبت های حجمی متفاوت برای لیگند آزو شیف باز H₂L

نسبت حلال DMSO به آب (نسبت حجمی)	طول موج انتقالات الکترونی
DMSO خالص	۵۴۲ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$)، ۳۹۳ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)، ۳۲۵ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$) و ۲۶۳ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)
۹ به ۱	۵۱۰ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$)، ۳۸۶ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)، ۳۴۵ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$) و ۲۵۵ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)
۸ به ۱	۵۰۴ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$)، ۳۸۷ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)، ۳۵۰ نانومتر ($n \rightarrow \pi^*$) و ۲۷۵ نانومتر ($\pi \rightarrow \pi^*$)

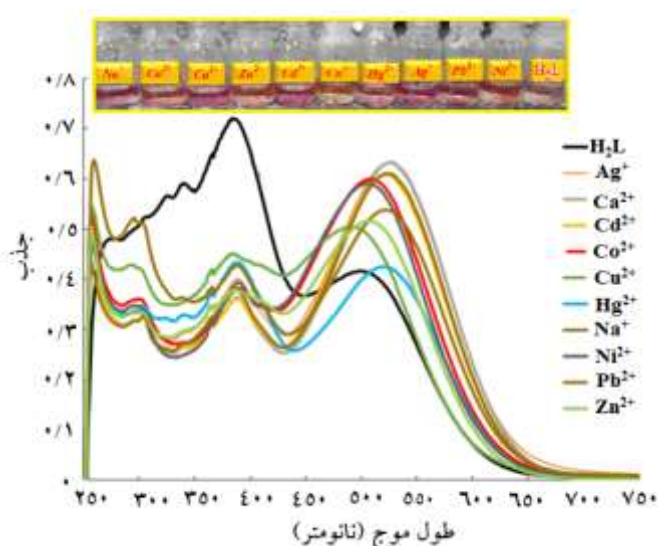


شکل ۴: طیف UV-Vis ترکیب H_2L در مخلوط حلال های DMSO و آب با غلظت $(2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$ در pH های مختلف

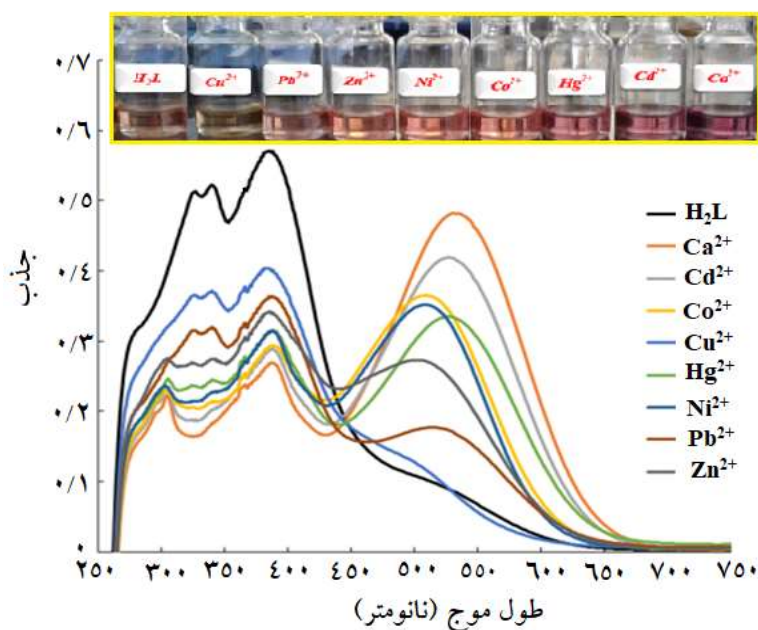
۳-۲-۳- بررسی اثر تشکیل کمپلکس

در این قسمت پاسخ نوری لیگند H_2L به حضور کاتیون های Cd^{2+} ، Ca^{2+} ، Ag^+ ، Na^+ ، Pb^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} و Hg^{2+} و Zn^{2+} از نمک های استات آن ها در مخلوط حلال های DMSO و آب با نسبت مولی ۹ به ۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. پس از افزودن همه یون های فلزی به محلول لیگند ذکر شده، شدت جذب باند جذبی موجود در 510 nm مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو افزایش می یابد. در صورتی که شدت باند جذبی موجود در 386 nm مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو کاهش می یابد. باند جذبی موجود در 510 nm بعد از افزودن یون های Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Ca^{2+} ، Ag^+ ، Na^+ ، Pb^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} به سمت طول موج های بلندتر جابجا می شود و بنابراین شدت رنگ افزایش می یابد (جابجایی قرمز). این باند جذبی پهن بعد از افزایش یون های Cu^{2+} اندکی به سمت طول موج های کوتاهتر جابجا می شود و از شدت رنگ محلول در مقایسه با لیگند کمی کاسته می شود. همچنین بعد از افزایش همه یون های فلزی، شدت انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به گروه های ایمینی به طرز چشمگیری کاهش می یابد که این می تواند به دلیل کوئوردینه شدن جفت الکترون های غیر چپوندی نیتروژن ایمینی به مرکز یون فلزی باشد [۲۴]. مطابق منابع افزایش شدت انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ گروه های آزو و کاهش شدت انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به آن ها می تواند به این دلیل باشد که کمپلکس شدن این کاتیون ها با لیگند H_2L احتمالاً تعادل شکل های توتومری را تحت تأثیر قرار می دهد و یک تعادل مبهم میان فلز-کمپلکس شدن وجود دارد که موجب رهایی پروتون از حلقه های آزو فنول و تشکیل فرم کتون-کینون-هیدرازین در مخلوط حلال های DMSO و آب می شود [۲۶-۲۹]. البته افزایش شدت باند جذبی موجود در 510 nm بعد از افزودن همه فلزات به صورت یکسان نمی باشد و بیشترین افزایش در شدت این باند جذبی، بعد از اضافه کردن یون های کلسیم و کادمیم به محلول لیگند ملاحظه می شود. بنابراین فلزات ذکر شده به میزان بیشتری تعادل کتون-انول را تحت تأثیر قرار می

دهند، اما دلیل واقعی آن کاملاً روشن نیست. جهت بهبود خاصیت انتخابگری لیگند تهیه شده، آزمایش‌ها در مخلوط حلال های DMSO و آب با نسبت های مولی ۸ به ۱ تکرار شدند. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود نسبت به حالت قبلی، پاسخ لیگند به حضور کاتیون های مورد مطالعه بهتر می شود. بیشترین افزایش در شدت باند جذبی موجود در ۵۱۰ نانومتر، بعد از اضافه کردن یون های کلسیم و کادمیم مشاهده می شود و رنگ محلول پر رنگ تر می شود. کمترین تغییر شدت هم بعد از افزایش یون های مس مشاهده می شود که این در رنگ محلول نیز مشهود می باشد. به نظر می رسد که با افزایش مقدار آب پاسخ لیگند بهبود می یابد، اما انجام آزمایش های تکمیلی به دلیل کاهش حلالیت لیگند با اضافه شدن مقدار آب، میسر نشد. همچنین در پایان یاد آوری می شود که حتی در pH های مختلف آزمایش های مشابهی انجام گرفت، اما طیف های UV-Vis در حضور همه کاتیون های تست شده تغییرات قابل ملاحظه ای نشان دادند. نتیجه آنکه لیگند تهیه شده انتخابگری ویژه ای به حضور یک یا چند کاتیون فلزی نشان نداد.



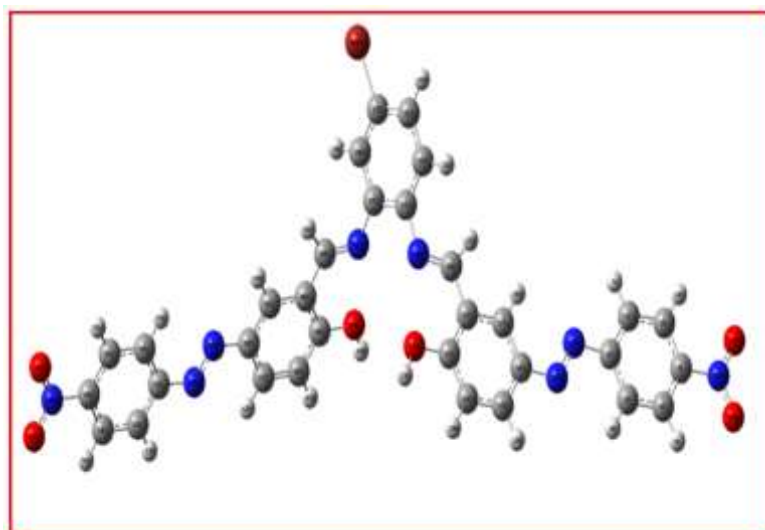
شکل ۵: تغییرات طیف UV-Vis لیگند H_2L ($10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) به محض افزودن کاتیون های Ca^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} و Hg^{2+} و Zn^{2+} , Cd^{2+} به صورت نمک های استات آن ها در مخلوط حلال های DMSO و آب (۹:۱) و $pH=7$



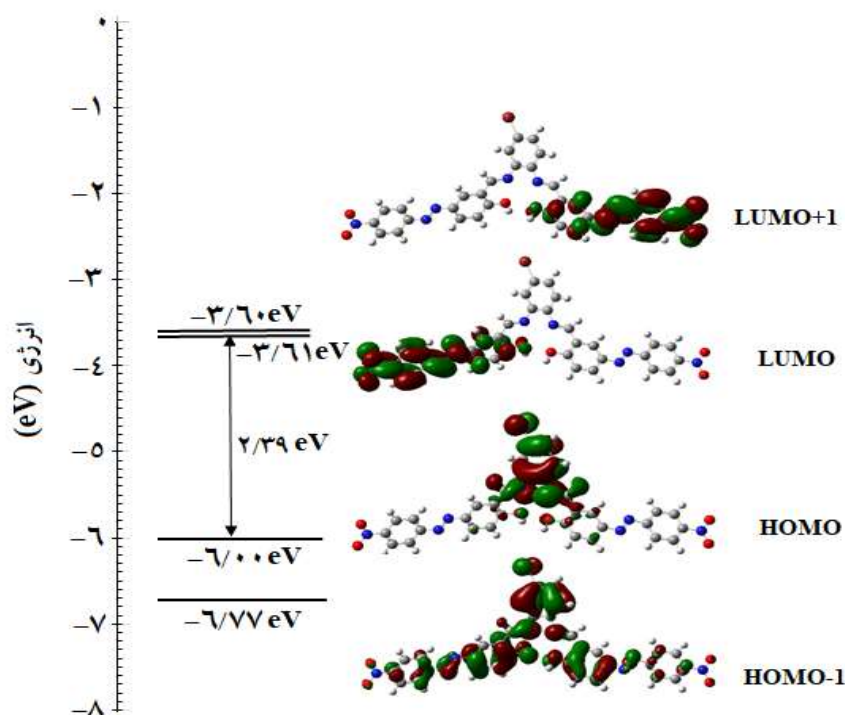
شکل ۳: تغییرات طیف UV-Vis لیگند H_2L (10^{-5} mol. L $^{-1}$) به محض افزودن کاتیون های Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} و Hg^{2+} به صورت نمک های استات آن ها در در مخلوط حلال های DMSO و آب (۸:۱) و pH=۷

۳-۳- مطالعات تئوری

در ادامه کار پژوهشی حاضر، به منظور درک بهتر ساختار و خواص الکترونی لیگند تهیه شده، محاسبات DFT (نظریه تابع چگالی الکترون) انجام شد. ساختار مولکولی بهینه شده (ساختار با کمترین سطح انرژی) از لیگند که با روش B3LYP و تابع پایه 6-311g حاصل شده است در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنین دیاگرام انرژی اوربیتال مولکولی برای لیگند H_2L در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۸ مشخص است، در حالیکه ماکزیمم توزیع الکترونی اوربیتال LUMO بر روی اوربیتال های π^* اتم های کربن حلقه آروماتیک متصل به گروههای آزو و پیوند آزو (اوربیتال π^*) می باشد. همچنین تجزیه و تحلیل اوربیتال های مولکولی مرزی از لیگند H_2L نشان می دهد که شکاف انرژی (باند گپ) 2.39 eV می باشد.



شکل ۷: ساختار بهینه شده لیگند H_2L



شکل ۸: دیاگرام انرژی اوربیتال مولکولی برای لیگند H_2L

۳-۳-۱- بررسی طیف UV-Vis لیگند با استفاده از محاسبات TD-DFT

برای پیش بینی طیف الکترونی لیگند H_2L ، محاسبات TD-DFT بر روی حالت پایه ساختار بهینه شده آن انجام شد [۳۳]. برخی انتقال الکترونی مهم لیگند در جدول ۴ داده شده است. با توجه به داده های تئوری و مقایسه آن با نتایج تجربی می توان گفت که به احتمال زیاد یکی از حالت های برانگیخته اول، دوم یا پنجم مربوط به چهارمین باند جذبی در طیف فرابنفش- مرئی تجربی لیگند (۵۴۲ نانومتر) است. به همین ترتیب، بیست و دومین، بیست و هفتمین و چهل و سومین حالت

برانگیخته می‌توانند مربوط به سومین، دومین و اولین باندهای جذبی در طیف تجربی لیگند باشند (۳۸۹، ۳۲۵ و ۲۶۶ نانومتر). همانطور که از جدول ۴ مشخص است طول موج های انتقالات الکترونی محاسبه شده با روش TD-DFT با داده های تئوری اختلاف دارند که دلیل آن می‌تواند به این موضوع مربوط باشد که در حالت تئوری، محاسبات تنها برای یک مولکول (حالت گازی) انجام می‌شوند در حالیکه در آزمایش های تجربی ترکیب به صورت محلول می‌باشد و هزاران مولکول از ترکیب باهم برهم کنش دارند. البته بسته به روش محاسبات و نوع ترکیب میزان اختلاف می‌تواند متفاوت باشد [۳۴-۳۶]. با در نظر گرفتن این عوامل در مجموع می‌توان بیان کرد که داده های تئوری برای طیف فرابنفش- مرئی لیگند حاصل از محاسبات TD-DFT، مطابقت قابل قبولی با داده های تجربی نشان می‌دهند.

جدول ۴: برخی داده های UV-Visible محاسبه شده در سطح TD-DFT برای لیگند H₂L در حلال DMSO

انتقالات اصلی	قدرت نوسان (f)	E (ev)	$\lambda_{max}(nm)$ (تئوری)	$\lambda_{max}(nm)$ (تجربی)	حالت برانگیخته
HOMO→LUMO+1 (۹۵%)	۰/۰۲۹۸	۲/۱۲۷۹	۵۸۲/۶۵		S1
HOMO→LUMO (۹۸%)	۰/۰۱۱۲	۲/۱۴۲۸	۵۷۸/۶۲		S2
HOMO-2→LUMO+1 (۲۳%) HOMO-1→LUMO (۳۸%) HOMO-1→LUMO+1 (۲۳%)	۱/۷۲۵۲	۲/۷۲۸۱	۴۵۴/۴۷	۵۴۲	S5
HOMO→LUMO+5 (۸۶/۵%)	۰/۱۳۵۹	۳/۴۹۴۲	۳۵۴/۸۳	۳۸۹	S22
HOMO-7→LUMO+1 (۴۶%) HOMO-6→LUMO+1 (۱۲%)	۰/۱۰۴۶	۳/۶۹۳۳	۳۳۵/۷۰		S26
HOMO-7→LUMO+1 (۳۱%) HOMO-2→LUMO+3 (۱۲%) HOMO-1→LUMO+2 (۳۳%) HOMO-1→LUMO+3 (۱۰%)	۰/۲۳۵۰	۳/۷۱۶۷	۳۳۳/۵۸	۳۲۵	S27
HOMO-2→LUMO+2 (۵۰%) HOMO-2→LUMO+3 (۱۱%) HOMO-1→LUMO+3 (۱۵%)	۰/۱۸۸۲	۳/۷۸۵۸	۳۲۷/۴۹		S29
HOMO-5→LUMO+4 (۱۶%) HOMO-2→LUMO+4 (۱۴%) HOMO-1→LUMO+4 (۴۱%)	۰/۱۹۱۲	۳/۸۶۷۳	۳۲۰/۵۹		S33
HOMO-12→LUMO (۴۱%) HOMO-11→LUMO (۱۱%) HOMO- (۱۲/۵%) 5→LUMO+4	۰/۱۲۳۹	۳/۱۳۶۳	۲۹۹/۷۴	۲۶۳	S43

۴- نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، ابتدا یک ترکیب جدید دارای استخلاف برم از خانواده لیگندهای آزو-آزومتین، از واکنش تراکمی ۴- برومو-۱،۲-دی آمینو بنزن با ۱- (۳-فرمیل-۴-هیدروکسو فنیل آزو)-۴-نیترو بنزن تهیه و با تکنیک های متداول طیف سنجی شناسایی شد. در ادامه خصوصیات نوری ترکیب تهیه شده توسط طیف سنجی فرابنفش- مرئی تحت شرایط مختلف مانند اثر حلال، pH محیط و تشکیل کمپلکس با فلزات واسطه و اصلی دو ظرفیتی و تک ظرفیتی مانند Co^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} .

Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ و Na^+ از نمک های استات آن ها مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که سولواتوکرومی برای این لیگند می تواند متاثر از انتقال پروتون یا تغییر ممان دو قطبی حلال باشد، طوریکه در حلال DMSO خالص با ممان دو قطبی بالا، باند جذبی پهن اضافی در ۵۴۰ نانومتر مشاهده می شود. همچنین تغییر pH، تعادل کتو-انول موجود در محلول لیگند را تحت تاثیر قرار می دهد و در نتیجه شدت باندهای جذبی اصلی و رنگ محلول به طرز چشمگیری تغییر می کند. بالاخره با تشکیل کمپلکس با کاتیون های ذکر شده، شکل های توتومری لیگند تحت تاثیر قرار می گیرند و این امر موجب تغییرات قابل ملاحظه در شدت جذب های اصلی می شود. در نهایت ساختار و خصوصیات الکترونی لیگند با محاسبات DFT مورد مطالعه قرار گرفت. سطوح انرژی HOMO و LUMO و باند گپ محاسبه گردید و همچنین طیف فرابنفش-مرئی ترکیب به صورت تئوری پیش بینی و با داده های تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

۷- مراجع

- [1] H. Dincalp, F. Toker, I. Durucasu, N. Avcibasi, S. Icli, *Dyes Pig*, **75** (2007) 11.
- [2] E. Gungor, S. Celen, D. Azaz, H. Kara, *Spectrochim. Acta A*, **94** (2012) 216.
- [3] E. H. Saffa, D. M. Etaiw, E. A. Abd, H. A. E. Z. Eman, A. A. Elham, *Spectrochim. Acta A*, **79** (2011) 1331.
- [4] V. E. Kuzmin, V. P. Lozitsky, G. L. Kamalov, R. N. Lozitskaya, A. I. Zheltvay, A. S. Fedtchouk, D. N. Kryzhanovsky, *Acta Biochim. Pol*, **47** (2000) 867.
- [5] G. Ceyhan, M. Kose, M. Tumer, I. Demirtas, A. S. Yağlioğlu, V. McKee, *J. Lumin*, **143** (2013) 623.
- [6] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, T. H. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct*, **1096** (2015) 64.
- [7] D. Mahata, S. M. Mandal, R. Bharti, V. K. Gupta, M. Mandal, A. Nag, G. B. Nando, *Int. J. Biol. Macromol*, **69** (2014) 5.
- [8] D. Das, N. Sahu, S. Mondal, S. Roy, P. Dutta, S. Gupta, T. K. Mondal, C. Sinha, *Polyhedron*, **99** (2015) 77.
- [9] H. Kargar, A. Adabi Ardakani, N. Feizi, *J. Of Applied Chemistry*, **14** (1398) 9.
- [10] V. Reena, S. Suganya, S. Velmathi, *J. Fluor. Chem*, **153** (2013) 89.
- [11] A. K. Mahapatra, S. K. Manna, P. Sahoo, *Talanta*, **85** (2011) 2673.
- [12] N. Kaur, S. Kumar, *Tetrahedron*, **67** (2011) 9233.
- [13] Z. Li, C. Liu, S. Wang, L. Xiao, X. Jing, *Spectrochim. Acta A*, **210**: (2019) 321.
- [14] Z. Li, S. Wang, L. Xiao, X. Li, X. Jing, X. Peng, L. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, **479** (2018) 148.
- [15] S. Mahdavi Hezaveh, H. Khanmohammadi, M. Zendeherel, *Spectrochim. Acta A*, **199** (2018) 21.
- [16] S. Golizadeh Dogaheh, H. Khanmohammadi, E. Carolina Sanudo, *Spectrochim. Acta A*, **179** (2017) 32.

- [17] M. Kose, N. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.*, **1053** (2013) 89.
- [18] H. Khanmohammadi, M. pass, K. Rezaeian, G. Talei, *J. Mol. Struct.*, **1072** (2014) 232.
- [19] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc, Wallingford CT, (2004).
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **17** (1988) 785.
- [21] E. Gross, W. Kohn *Adv. Quant. Chem.*, **21** (1990) 255.
- [22] A. N. Kursunlu, E. Guler, F. Sevgi F, B. Ozkalp, *J. Mol. Struct.*, **1048** (2013) 476.
- [23] M. S. More, S. B. Pawal, S. R. Lolage, S. S. Chavan, *J. Mol. Struct.*, **1128** (2017) 419.
- [24] Ahmadi. R.A, Amani. S, *Molecules*, **17** (2012) 6434.
- [25] H. Galen, G. Hennrich, J. D. Mendoza, P. Prados, *Eur. J. Org. Chem.*, (2010) 1249.
- [26] K. T. Smith, S. C. Young, G. W. DeBlasio, C. S. Hamann, *J. Chem. Educ.*, **93** (2016) 790.
- [27] T. H. Kim, S. H. Kim, L. V. Tan, Y. G. Seo, S. Y. Park, H. Kim, J. S. Kim, *Talanta*, **71** (2007) 1294.
- [28] Y. Dong, T. H. Kim, H. J. Kim, M. H. Lee, S. Y. Lee, R. K. Mahajan, H. Kim H, J. S. Kim, *J. Electroanal. Chem.*, **628** (2009) 119.
- [29] T. H. Kim, S. H. Kim, L. Y. Tan, Y. Dong, H. Kim, J. S. Kim, *Talanta*, **74** (2008) 1654.
- [30] Z. Shaghghi, G. Dehghan, *Acta. Chim. Slov.*, **65** (2018) 670.
- [31] H. Khanmohammadi, A. Abdollahi, *Dyes Pigm.*, **94** (2012) 163.
- [32] B. Shaabani, Z. Shaghghi, A. A. Khandar, *Spectrochim. Acta A*, **98** (2012) 81.
- [33] S. G. Niyaky, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, J. M. White, *J. Mol. Struct.*, **1131** (2017) 201.
- [34] S. A. Zarei, *Spectrochim. Acta A*, **215** (2019) 225.
- [35] K. Nejati, A. Bakhtiari, R. Bikas, J. Rahimpour, *J. Mol. Struct.*, **1192** (2019) 217.
- [36] G. Consiglio, S. Failla, C. G. Fortuna, L.D'Urso, G. Forte, *Comput. Theor. Chem.*, **1067** (2015)1.

