

بررسی خواص لومینسانس کمپلکس‌های آهن(II) و بیتيازول

آنیتا عابدی*

دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۸۹، بازنگری: مهر ۱۳۸۹، پذیرش: دی ۱۳۸۹

چکیده: کمپلکس‌های آهن(II) - تریس بیتيازول با استفاده از لیگاند ۴،۴'-بیتيازول (bit) تهیه و شناسایی شدند که عبارت‌اند از: (1) $[\text{Fe}(\text{bit})][\text{FeBr}_4](\text{Br})$ و (2) $[\text{Fe}(\text{bit})_3(\text{NO}_3)_2]$. این کمپلکس‌ها به همراه کمپلکس $[\text{Fe}(\text{dmbit})_3][\text{FeBr}_4]_2$ (3)، $(\text{dmbit} = 2,2'-\text{di}(\text{methyl}-4,4'-\text{bipyridyl}))$ ویژگی‌های طیفی ویژه‌ی سیستم‌های دی‌ایمین و آهن(II) را نشان می‌دهند، به جز این که کمپلکس‌های آهن(II)، به طور معمول نشر لومینسانس قابل ملاحظه‌ای ندارند ولی کمپلکس‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر، این نشر را به وضوح نشان می‌دهند. طول موج بیشینه نشر برای کمپلکس‌های ۱ تا ۳ به ترتیب در ۴۲۵، ۴۲۰ و ۴۵۰ nm دیده می‌شود. منشای نشر در کمپلکس‌های فلزی آرایش d^6 ، مورد بحث قرار گرفت.

کلمات کلیدی: کمپلکس‌های آهن، لومینسانس، طیف جذبی، بیتيازول.

مقدمه

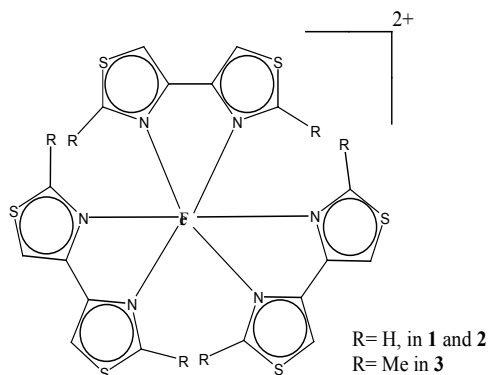
شده، پدیده جذب و نشر در آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. نمک مورد استفاده در این کار، نمک‌های هالوژن آهن و لیگاند به کار رفته بیتيازول و مشتق متیل دار آن است. کمپلکس‌ها با طیف سنجی UV-vis، IR و تجزیه عنصری شناسایی می‌شوند. شکل ۱، شمای بخش کاتیونی کمپلکس‌های سنتز شده که عامل جذب و نشر لومینسانس است را نشان می‌دهد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

تمام مواد مصرفی از شرکت‌های Aldrich و Merck تهیه شد. دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش، دستگاه اسپکترومتر

در سال‌های اخیر، کمپلکس‌های فلزی لومینسانس به دلیل قابلیت کاربرد در فناوری قطعه‌های نشر نور، مورد توجه روز افزون قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. در این وادی، کمپلکس‌های تریس N=N گروه d^6 عنصرهای واسطه، به ویژه کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) به دلیل شدت و عمر لومینسانس در حالت جامد، هم چنین گستره ی وسیع انرژی‌های نشری مورد مطالعه و بررسی ویژه بوده‌اند [۳ و ۴]. تقارن حالت پایه این کمپلکس‌ها D_3 بوده، اتم آهن مرکزی با سه زوج نیتروژن، هر زوج از یک لیگاند دو حلقه‌ای هترو آروماتیک احاطه شده است. در پژوهش حاضر، کمپلکس‌های مشابه، اما با فلز آهن تهیه



شکل ۱ تصویر شماتیک بخش کاتیونی کمپلکس‌های ۱-۳

($\nu\text{C}=\text{N}$)، 1428m ($\nu\text{C}-\text{C}$)، 1314s، 1168m ($\nu\text{C}-\text{N}$)، 1061m، 976m، 915m، 868s، 815s ($\nu\text{S}-\text{C}$)، 767m، 694m، 470m ($\nu\text{Fe}-\text{N}$)، 294s ($\nu\text{Fe}-\text{Br}$). Uv-vis (DMSO, nm): 265 (λ_{max})، 330.

Shimadzu-470 برای طیف IR، دستگاه نقطه ذوب مدل Shimadzu 2100، دستگاه Kofler Heizbank Rechart 7841، دستگاه Perkin Elmer LS 45 برای طیف لومینسانس بوده‌اند.

سنتز کمپلکس $[Fe(\text{bit})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

۰٫۱۲ گرم (۰٫۳۰ mmol) نمک $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ ml متانول حل و سپس ۰٫۱۵ گرم (۰٫۹۰ mmol) لیگاند ۴،۴-بیتیاژول (bit) [۵] حل شده در ۲۵ ml متانول، به آن افزوده شد. کمپلکس قرمز رنگ ۲ به روشی که برای کمپلکس ۱ استفاده شد تهیه شد. پس از خشک کردن ۰٫۱۵ گرم (بازده: ۷۳٫۰٪) کمپلکس به دست آمد. جدول ۲، تجزیه عنصری این کمپلکس را نشان می‌دهد که با فرمول $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FeN}_8\text{O}_6\text{S}_6$ هماهنگی دارد. این کمپلکس در دمای 200°C ذوب می‌شود.

IR: (CsI, cm^{-1}) 3090m ($\nu\text{C}-\text{H}$)، 1757m، 1736m، 1587m، 1517s ($\nu\text{C}=\text{N}$)، 1426s ($\nu\text{C}-\text{C}$)، 1383m (νNO_3)، 1163m ($\nu\text{C}-\text{N}$)، 977m، 917m، 826 s ($\nu\text{S}-\text{C}$)،

سنتز کمپلکس $[Fe(\text{bit})][FeBr_4](\text{Br})$ (1)

۰٫۱۰ گرم (۰٫۳۲ mmol) نمک FeBr_3 در ۲۵ ml متانول حل و سپس ۰٫۱۶ گرم (۰٫۹۶ mmol) لیگاند ۴،۴-بیتیاژول [۵] (bit) حل شده در ۲۵ ml متانول به آن افزوده شد [۶]. پس از افزوده کردن لیگاند به فلز، مخلوط به مدت یک ساعت در دمای $40-45^\circ\text{C}$ به هم زده شد. با تبخیر آرام حلال در دمای آزمایشگاه، رسوب قرمز رنگی تشکیل شد. رسوب به دست آمده را با مخلوط استون- ایزواکتان شسته و پس از خشک کردن ۰٫۱۲ گرم (بازده: ۷۳٫۸٪) کمپلکس به دست آمد. این کمپلکس در دمای 191°C ذوب می‌شود. جدول ۱، تجزیه عنصری این کمپلکس را نشان می‌دهد که با فرمول $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{Br}_5\text{S}_6$ هماهنگی دارد.

IR: (CsI, cm^{-1}) 3095m، 3054m ($\nu\text{C}-\text{H}$)، 1517m

جدول ۱ نتیجه‌های تجزیه‌ی عنصری کمپلکس ۱

%	C	H	N
تجربی	۲۱٫۱۰	۱٫۱۶	۸٫۱۹
نظری	۲۱٫۲۶	۱٫۱۸	۸٫۲۷

جدول ۲ نتیجه‌های تجزیه‌ی عنصری کمپلکس ۲

%	C	H	N
تجربی	۳۱,۳۲	۱,۷۳	۱۶,۲۲
نظری	۳۱,۵۵	۱,۷۵	۱۶,۳۶

میان ترکیب‌های Cr(III) و Ru(II) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. انواع نشرهایی که تاکنون دیده شده، به قرار زیر دسته بندی می‌شوند: نوع اول، فسفرسانس تیز است که از انتقال‌های روی اوربیتال‌های فلز ناشی می‌شود. شناخته شده ترین نوع آن در یاقوت متشکل از Cr(III) در Al_2O_3 دیده می‌شود و از انتقال ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ برای یون‌های d^3 در میدان O_h پدید می‌آید [۹]. نوع دوم، فلوتورسانس ناشی از انتقال‌های اوربیتال‌های فلز است که از انتقال اسپین مجاز سیستم‌های d^3 ، $d^3 \rightarrow {}^4A_{2g}$ به دست می‌آید [۱۰] و نوع سوم که رایج ترین نوع در کمپلکس‌های معدنی است، فسفرسانس پهن ناشی از انتقال بار کمپلکس‌های هشت وجهی d^6 است که به طور معمول به انتقال ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ و آرایش $t_{2g}^5 e_g^1$ جذب و e_g^1 و t_{2g}^6 نسبت داده می‌شود [۱۱]. شکل ۲ پدیده ی جذب و نشر را در مورد کمپلکس‌های تریس بی‌پیریدین روتنیم(II) و آهن(II) نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۲ قابل مشاهده است میدان ضعیف تر کمپلکس‌های آهن و پایین تر بودن سطوح انرژی 5T_2 ، موجب شده لومینسانس مشاهده شده در آن، از انتقال ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ حاصل شود و این مسأله منجر به کوتاه شدن عمر نشر در کمپلکس‌های آهن می‌شود به طوری که کمپلکس‌های $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ ، نشر لومینسانس قابل مشاهده‌ای را نشان

635w ، 467m (vFe-N). Uv-vis (DMSO, nm): 264 (λmax) ، 352.

سنتز کمپلکس $[Fe(dmbit)_3][FeBr_4]_2$ (3)

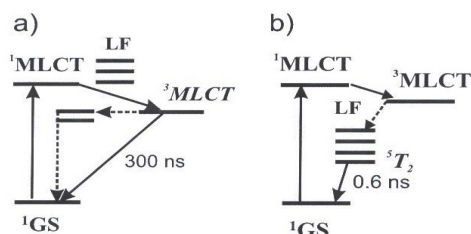
۰,۱۴ گرم (۰,۵۱ mmol) نمک $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۳۵ ml متانول حل و سپس ۰,۳۰ گرم (۱,۵۳ mmol) لیگاند ۲،۲-دی-متیل-۴،۴-بیتیاژول (dmbit) [۷] حل شده در ۴۵ ml متانول، به آن افزوده شد [۸]. کمپلکس مذکور به روش مشابه قبل تهیه شد که مقدار آن ۰,۱۳ گرم (بازده: ۷۳,۵٪) بود. این کمپلکس در دمای $274^\circ C$ ذوب می‌شود. جدول ۳، تجزیه عنصری آن را نشان می‌دهد که با فرمول $C_{24}H_{24}Fe_3N_6S_6$ هماهنگی دارد. IR (CsI, cm-1) 3105 (νC-H)، 1517 (νC=N)، 1431 (νC-C)، 1296، 1214، 1164 (νC-N)، 969، 874، 767 (νS-C)، 585 (νFe-N)، 456، 378 (νFe-Cl). UV-VIS (CH_3CN , nm): 256 (λmax) ، 5/358.

نتیجه‌ها و بحث

از میان ترکیب‌های کوئوردینه فلزهای واسطه، تنها لومینسانس آرایش‌های d^2 ، d^3 ، d^5 ، d^6 و d^8 گزارش شده است که در این

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه‌ی عنصری کمپلکس ۳

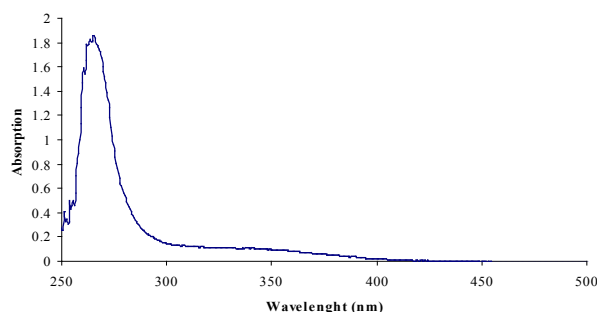
%	C	H	N
تجربی	۲۷,۵۶	۲,۲۵	۷,۹۷
نظری	۲۷,۶۹	۲,۳۱	۸,۰۸



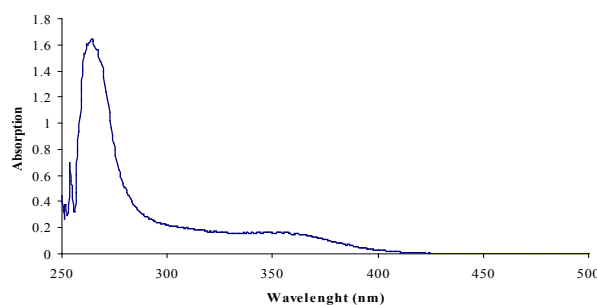
شکل ۲ سطوح انرژی و نمایش انتقال‌های در پدیده ی جذب و نشر انرژی برای $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ و $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

این نوار مربوط به کشش پیوند آهن-هالوژن است [۱۲ و ۱۳]. این در حالی است که طیف ترکیب ۲، نواری در ناحیه 1382 cm^{-1} مربوط به (vN-O) از آنیون NO_3^- را داراست [۱۴]. شکل ۳-۵، طیف جذب الکترونی (Uv-vis) ترکیب‌های ۱-۳ را در گستره‌ی $250-500 \text{ nm}$ نشان می‌دهد. بررسی طیف الکترونی ترکیب‌های ذکر شده، در گستره‌ی $500-900 \text{ nm}$ نیز انجام شد (تا غلظت 10^{-2} M) که هیچ جذب‌رانشان نداد و به همین دلیل در شکل آورده نشده است. طیف جذبی هر سه کمپلکس، ویژگی

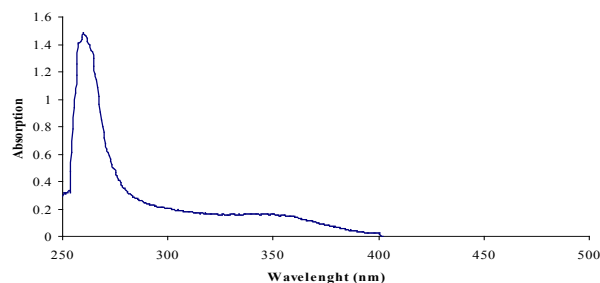
نمی‌دهند. برای بررسی بیشتر پدیده‌ی ذکر شده، در کمپلکس‌های آهن(II)، لیگاندی متفاوت از بیپیریدین، یعنی بیتیازول و مشتق دی متیل آن در نظر گرفته شد و کمپلکس‌های ۱ تا ۳، طبق روش عنوان شده تهیه شدند و فرمول‌های مولکولی، بر حسب نتیجه‌های تجزیه عنصری تعیین شد. طیف IR، وجود پیوندهای Fe-N و C-H ، C=N ، C-C ، C-N تأیید کرد [۷]. وجود نوار جذبی در ناحیه 290 cm^{-1} برای ۱ و 300 cm^{-1} برای ۳ و عدم وجود چنین نواری در ۲ نشان می‌دهد،



شکل ۳ طیف جذبی کمپلکس ۱، در حلال DMSO و غلظت $3.78 \times 10^{-6} \text{ M}$



شکل ۴ طیف جذبی کمپلکس ۲، در حلال DMSO و غلظت $7.30 \times 10^{-6} \text{ M}$



شکل ۵ طیف جذبی کمپلکس ۳، در حلال CH_3CN و غلظت $2.75 \times 10^{-6} \text{ M}$

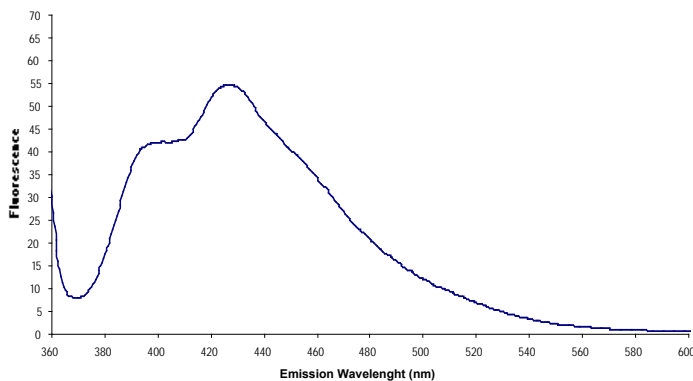
تابش $\lambda = 320 \text{ nm}$ در شکل‌های ۶-۸ آورده شده است. همان طور که در شکل‌های مذکور ملاحظه می‌شود، کمپلکس‌های کاتیونی $[\text{Fe}(\text{bit})_3]^{2+}$ و $[\text{Fe}(\text{dmbit})_3]^{2+}$ مانند کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ و برخلاف $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ دارای نشر لومینسانس قابل توجهی هستند. ماکسیمم نشر برای کمپلکس ۱ در 425 nm ، برای ۲ در 420 nm و برای ۳ در 450 nm دیده می‌شود. نشرهای دیده شده دارای شانه‌هایی هستند که نشان دهنده‌ی سطوح انرژی متفاوت در ترازهای میدان لیگاند (LF، شکل ۲) است.

نتیجه‌گیری

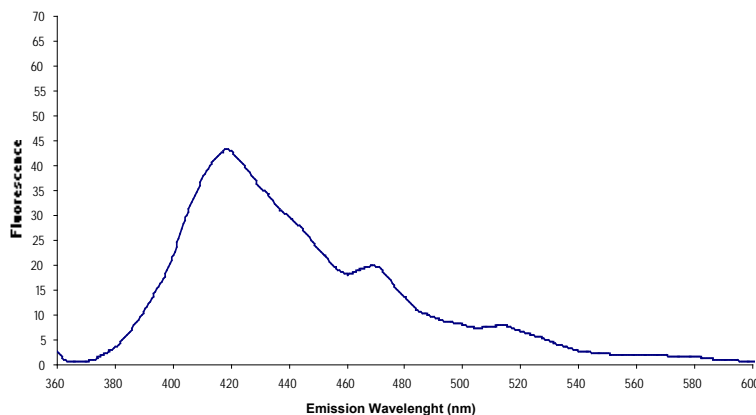
کمپلکس‌های تریس بی‌پیریدین آهن(II) به علت پایین

ترکیب‌های هشت وجهی کم اسپین d^6 با دو نوار را دارند. همه‌ی آن‌ها یک نوار شدید در گستره‌ی UV را نشان می‌دهند که با توجه به شباهت آن، به نوار جذبی مربوط به لیگاند مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ لیگاند (حدود 250 nm) است [۶]. این نوار برای کمپلکس ۱ تا ۳ به ترتیب در 265.5 ، 264 و 256 nm ظاهر می‌شود. هم چنین، طیف‌ها دارای نوار MLCT نزدیک گستره‌ی مرئی هستند که مربوط به انتقال $d \rightarrow \pi^*$ فلز به لیگاند است و به علت کم بودن غلظت کمپلکس‌ها، به شکل ضعیف ظاهر شده است. این نوار، برای کمپلکس ۱ در حدود 330.5 nm ، ۲ در 352.5 nm و ۳ در 358.5 nm دیده می‌شود.

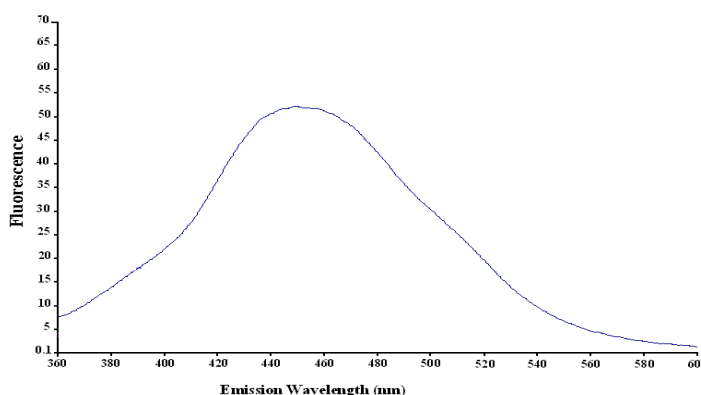
طیف نشری کمپلکس‌های بالا در گستره‌ی $360-600 \text{ nm}$ و با



شکل ۶ طیف نشر لومینسانس کمپلکس ۱، در حلال DMSO، غلظت $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ و تابش $\lambda = 320 \text{ nm}$



شکل ۷ طیف نشر لومینسانس کمپلکس ۲، در حلال DMSO، غلظت $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ و تابش $\lambda = 320 \text{ nm}$



شکل ۸ طیف نشر لومینسانس کمپلکس ۳، در حلال CH_3CN : غلظت $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ و تابش $\lambda = 320 \text{ nm}$

هزینه بودن تهیه‌ی کمپلکس‌های آهن نسبت به روتنیم و نشر قابل ملاحظه‌ی کمپلکس‌های سنتز شده، این ترکیب‌ها می‌توانند کاندیدای خوبی در قطعه‌های نشری باشند.

تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، برای حمایت همه‌جانبه از پژوهش حاضر، سپاسگزاری می‌شود.

بودن سطوح انرژی میدان لیگاند و کوتاه بودن زمان نشر دارای لومینسانس قابل مشاهده نیستند. با این حال، مطالعه‌های حاضر نشان داد، کمپلکس‌های مشابه آن، $[\text{Fe}(\text{N-N})_3]^{2+}$ (N-N = ۴،۴-بیتيازول در ۱ و ۲؛ ۲،۲-دی-متیل-۴،۴-بیتيازول در ۳) دارای خواص نشری از نوع فسفرسانس پهن هستند که علت این امر می‌تواند بالاتر بودن سطوح میدان لیگاند بی‌تيازول در مقایسه با بی‌پیریدین باشد. با توجه به کم

مراجع

- [1] Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S.; *Adv. Mater.*; 17, 1109-1121 (2005).
- [2] Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J.; *Coord. Chem. Rev.*; 250, 2093-2126 (2006).
- [3] Ogawa, M.; Nakamura, T.; Mori J.; Kuroda K.; *J. Phys. Chem. B*; 104, 8554-8556 (2000).
- [4] von Arx, M. E.; Burattini, E.; Hauser, A.; van Pieterse, L.; Pellaux, R.; Decurtins, S.; *J. Phys. Chem. A*; 104, 883-893 (2000).
- [5] Onggo, D.; Scudder, M. L.; Craig, D. C.; Goodwin, H. A.; *Aust. J. Chem.*; 53, 153-158 (2000).
- [6] Abedi, A.; Amani, V.; Safari, N.; *Acta Cryst.*; E67, m311-m312 (2011).
- [7] Khavasi, H. R.; Abedi, A.; Amani, V.; Notash, B.; Safari, N.; *Polyhedron*; 27, 1848-1854 (2008).
- [8] Abedi, A.; Safari, N.; Amani, V.; Khavasi, H. R.; *Dalton Trans*; accepted (2011).
- [9] Wang, S.; Shao, M.-W.; Shao, G.; Wang, H.; Cheng, L.; *Chem. Phys. Lett.*; 460, 200-204 (2008).
- [10] Benhamideche, C.; Boutarfaia, A.; Poulain, M.; *J. Non-Ox.Gls.*; 1, 261-265 (2009).
- [11] Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*; 23, 2098-2104 (1984).
- [12] Clausen, C. A.; Good, M. L.; *Inorg. Chem.*; 9, 220-223 (1970).
- [13] Amani, V.; Safari, N.; Khavasi, H. R.; Mirzaie, P.; *Polyhedron*; 26, 4908-4914 (2007).
- [14] Goebbert, D. J.; Garand, E.; Wende, T.; Bergmann, R.; Meijer, G.; Asmis, K. R.; Neumark, D. M.; *J. Phys. Chem. A*; 113, 7584-7592 (2009).

Luminescence properties of Fe(II) complexes with bithiazole

A. Abedi

Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: June 2010, Revised: October 2010, Accepted: January 2011

Abstract: Tris complexes of Fe-bithiazole with 2,2'-dimethyl-4,4'-bithiazole (bit) were synthesized and characterized. It was shown that they are $[\text{Fe}(\text{bit})_3][\text{FeBr}_4](\text{Br})$ (1) and $[\text{Fe}(\text{bit})_3](\text{NO}_3)_2$ (2). Two complexes along with the complex $[\text{Fe}(\text{dm}(\text{bit}))_3][\text{FeCl}_4]_2$ (3) (dm(bit) = 2,2'-dimethyl-4,4'-bithiazole) have spectral properties typical of Fe metal diimine systems, except that these systems usually have no considerable luminescence but titled complexes show it clearly. The λ_{max} of emission have been observed at 425, 420 and 450 nm for the complexes 1-3, respectively. The origin of the emission in the d^6 metal complexes was discussed.

Keywords: Iron complexes, Luminescence, Absorption spectra, Bithiazole