

سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی مغناطیسی نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از
کلسینه کردن نمک کمپلکس های دوتایی $\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و
 $\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

علی حسین کیانفر*، نسرين اسکندری و محمدمبین آرایش
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۳/۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۶/۱۰)

چکیده - در این پژوهش سنتز کمپلکس های باز شیف $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)\}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ و $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)\}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ گزارش شده است. آنگاه نانوذره های مغناطیسی $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ از کلسینه کردن این کمپلکس ها در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به دست آمدند. کمپلکس ها توسط طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و طیفسنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) شناسایی شدند. نمونه ها با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شدند. رفتار مغناطیسی این نانوذره ها به وسیله دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش، مطالعه و بررسی شد. پارامترهای مغناطیسی مانند مغناطش اشباع، پسماند مغناطیسی، میدان بازدارنده و نسبت مربعی پسماند در دمای اتاق اندازه گیری شدند. استوکیومتری و ترکیب نسبی نمونه تهیه شده با استفاده از طیفسنجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی شد. نانوکامپوزیت های آماده شده ویژگی هایی مانند آهنربایی بالا، پایداری شیمیایی خوب و پراکندگی را نشان می دهد که در برخی از کاربردهای عملی مفید است.

واژه های کلیدی: رهایش دارو، کمپلکس های باز شیفت کبالت، نانوذره های مغناطیسی، پسماند مغناطیسی.

Synthesis, Characterization and Investigation of Magnetic Properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanocomposite Prepared by Calcination of $[\text{Co}(\text{SALEN})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Binary Complex Salts

A. Kianfar*, N. Eskandari and M. A. Arayesh

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156/83111, Iran.

Abstract: In this research the synthesis of $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ schiff base complexes was reported. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles were prepared by calcination of these complexes at 500, 550 and 600°C. Precursor complexes were identified by FT-IR and UV-Vis spectroscopy and their thermal behavior was studied via TG/DTA. Nanomagnetic samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: akianfar@cc.iut.ac.ir

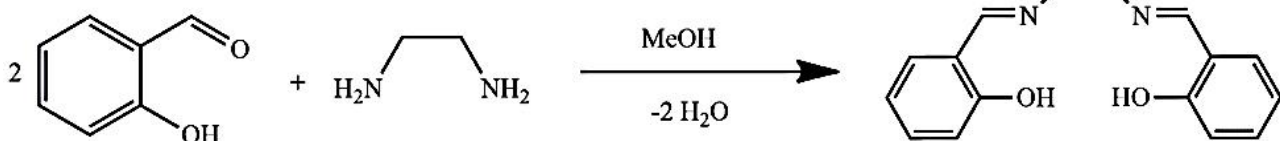
(SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Magnetic properties of the synthesized nanoparticles were studied using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Magnetic parameters such as saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r), coercive field (H_c) and squareness ratio ($SQ = M_r/M_s$) were determined at room temperature. Stoichiometry and approximate composition of the prepared samples were studied by Electron Diffraction X-ray spectroscopy (EDX). The prepared nanocomposites could be useful in some practical applications due to their high magnetization, good chemical stability and dispersion.

Keywords: Cobalt schiff base complexes, Magnetic nanoparticles, Remanent magnetization.

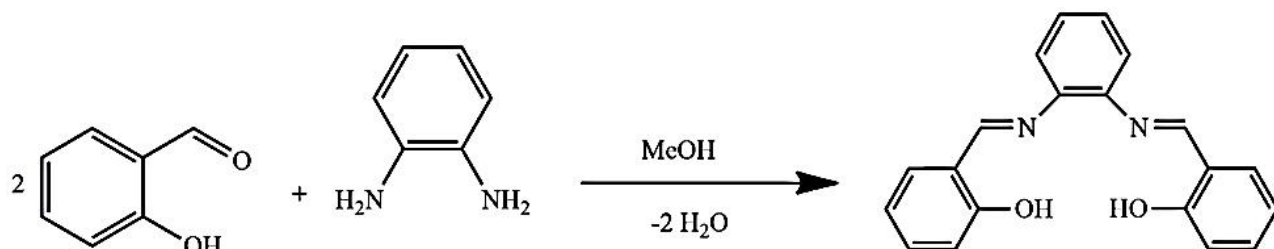
۱- مقدمه

شیمی فلزهای واسطه ارتباط گسترده‌ای با شیمی ترکیب‌های کوئوردیناسیون^۱ (کمپلکس‌ها) دارند. برای سالیان سال، کمپلکس‌ها تنها مورد توجه شیمی‌دان‌های نظری و معدنی بودند که کاربرد مهم این ترکیب‌ها در زمینه درک فرایندهای زیستی بوده است. تنوع فراوان شیمی کوئوردیناسیون، چشم‌اندازهای جالبی برای طراحی کمپلکس‌های باز شیف^۲ با مکانیسم عمل منحصر به فرد فراهم کرده است. شناخت سینتیک و ترمودینامیک کمپلکس‌های فلزی و در نظر گرفتن نقش فلز و لیگاندهای آن در فرایندهای شناسایی در مرکز این اکتشاف قرار دارد. افزون بر این، بازهای شیف در زمینه فعالیت‌های ضد میکروبی، ضد قارچی، علف‌کش و ضد سرطان نیز مفید هستند. همچنین استفاده از کمپلکس‌های باز شیف مشتق شده از آلدهیدها، کتون‌ها و دی‌آمین‌ها با ویژگی‌های ضد توموری، ضد ویروسی، کاتالیزور در ترکیب‌های آلی، حامل و فعال‌ساز اکسیژن به‌طور شگفت‌انگیزی گسترش یافته است [۱]. بازهای شیف یا ایمن‌ها، ترکیب‌های آلی گوناگونی هستند که گروه عاملی آزومتین ($R = CN$) دارند. این ترکیب‌ها از تراکم یک آمین نوع اول با آلدهید یا کتون به‌وجود می‌آیند [۲] و نقش کلیدی در گسترش شیمی کوئوردیناسیون دارند. این ترکیب‌ها در سال ۱۸۶۹ به‌وسیله دانشمند آلمانی با نام هوگو شیف شناسایی شدند و به‌افتخار این دانشمند بازهای شیف نام گرفتند [۳]. این لیگاندها به‌سادگی کمپلکس‌های پایداری با بیشتر یون‌های فلزهای واسطه ایجاد می‌کنند [۴] و بیشتر از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا به‌دست می‌آیند [۵]. بازهای شیف می‌توانند در ساختار خود اتم‌های نیتروژن،

اکسیژن (دهنده سخت) و یا گوگرد (دهنده نرم) داشته باشند. بسته به اینکه ترکیب کربونیل‌دار آلدهیدی یا کتونی باشد، باز شیف به‌دست آمده به‌ترتیب آلدمینی یا کتیمینی خواهد بود [۶]. بازهای شیف با توجه به وجود یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم می‌شوند. ترکیب‌های نامتقارن اجازه می‌دهند که ویژگی‌های الکترونی و اثرهای فضایی به‌طور هم‌زمان تنظیم شوند و به‌طور کلی عملکرد بازهای شیف را بیشینه کنند [۷]. لیگاندهای باز شیف بر اساس شمار اتم‌های کوئوردینه شونده به گروه‌های تک‌دندانه، دودندانه، سه‌دندانه و چهاردندانه تقسیم می‌شوند. لیگاندهای تک‌دندانه تنها گروه دهنده آنها اتم نیتروژن [۸] است. لیگاندهای دودندانه به‌صورت گروه‌های دهنده (N_2O یا N_2N) [۹]، لیگاندهای سه‌دندانه به‌صورت لیگاندهای آنیونی دهنده (NO_2 و NOS و N_2O) [۱۰] هستند. لیگاندهای چهاردندانه (که این دسته از لیگاندهای باز شیف به‌طور گسترده‌تری مطالعه شده‌اند) بر اساس نوع اتم‌های دهنده به گروه‌های N_2O_2 ، N_2OS ، N_3O و N_4 و مانند آنها تقسیم می‌شوند [۱۱]. پیوند هیدروژنی درون مولکولی بازهای شیف، موجب تشکیل حلقه‌های پنج و شش عضوی می‌شود. از آنجا که پیوندهای هیدروژنی به‌وجود آورنده حلقه‌های شش عضوی سبب تشکیل شدن حلقه شبه‌آروماتیک می‌شود، نسبت به پیوند هیدروژنی در حلقه‌های پنج عضوی قوی‌تر است. از ویژگی‌های آشکار پیوند هیدروژنی درون مولکولی بازهای شیف، حلالیت کم آنها در حلال‌های قطبی است. پیوند هیدروژنی قوی موجب می‌شود که بازهای شیف به‌آسانی در حلال‌های قطبی مانند متانول تشکیل و به‌صورت رسوب و یا بلور جامد جدا شوند [۱۲].



شکل ۱- سنتز لیگاند باز شیف سالن



شکل ۲- سنتز لیگاند باز شیف سالوفن

اتیلن دی آمین حل شده در ۵ میلی لیتر متانول به صورت قطره قطره به محلول آلدهید افزوده شد. رسوب زرد رنگ سالن به دست آمده از مخلوط واکنش جدا شد. رسوب صاف شده و پس از شستشو با متانول خشک شد (شکل ۱) [۱۳].

۲-۳- سنتز لیگاند باز شیف سالوفن

۱۰ میلی مول (۱/۰۶ میلی لیتر) از سالیسیل آلدهید در ۱۵ میلی لیتر متانول حل شد. آنگاه ۵ میلی مول (۰/۵۴ گرم) او ۲- فنیلن دی آمین حل شده در متانول به آهستگی به آن افزوده شد. سپس رسوب نارنجی رنگ به دست آمده صاف و با متانول شسته شد (شکل ۲) [۱۴].

۲-۴- سنتز کمپلکس $[Co(Salen)(PPh_3)_4]Fe(CN)_6$

یک میلی مول (۰/۲۶۸ گرم) سالن در ۱۰ میلی لیتر استون حل شد. آنگاه یک میلی مول (۰/۲۶۲ گرم) تری فنیل فسفین به آن اضافه شد. پس از حل شدن کامل تری فنیل فسفین، یک میلی مول (۰/۲۵ گرم) کبالت استات چهار آبه به محلول افزوده شد و به سرعت رنگ آن از زرد به قرمز تیره تغییر کرد. واکنش به مدت دو ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هوادهی شد تا تمام کبالت (II) به کبالت (III) اکسید شود. آنگاه ۰/۲۵ میلی مول

در این پژوهش سنتز نانوذره های مغناطیسی $CoFe_2O_4/Co_3O_4$ با استفاده از کمپلکس های باز شیف $[Co(Salophen)(PPh_3)_4]Fe(CN)_6$ و $[Co(Salen)(PPh_3)_4]Fe(CN)_6$ صورت گرفت که به عنوان پیش ماده جدید تأمین کننده منابع Fe و Co استفاده شدند. همچنین مغناطیس پذیری نانوذره های به دست آمده به وسیله دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش، مطالعه و بررسی شد.

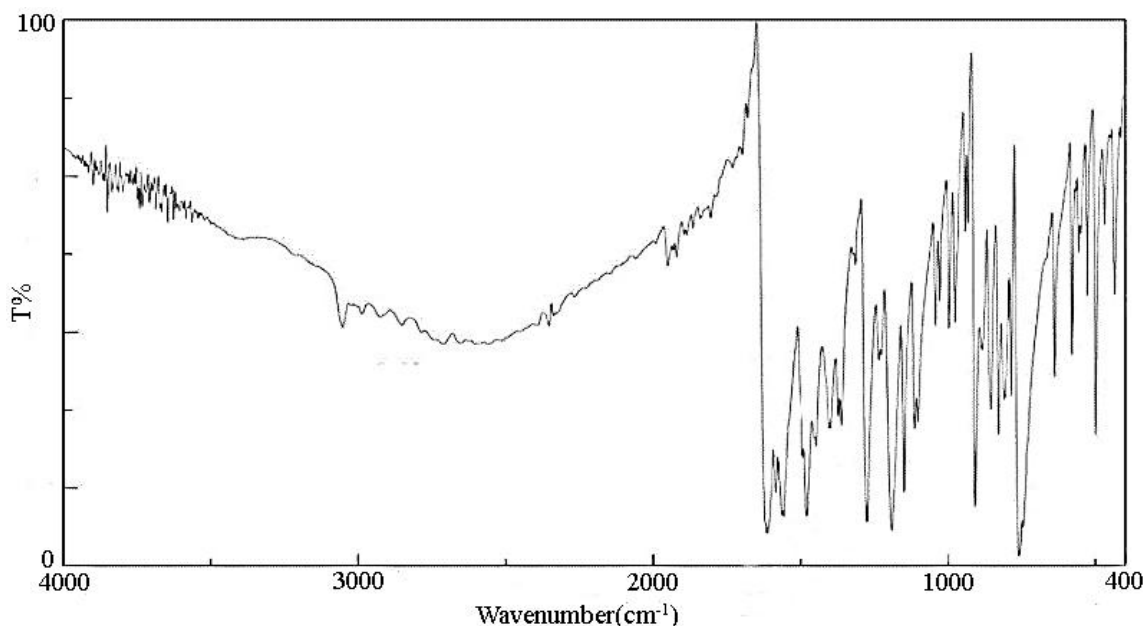
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

او ۲- اتیلن دی آمین، او ۲- فنیلن دی آمین، او ۲- هیدروکسی بنز آلدهید، کبالت (II) استات چهار آبه، پتاسیم هگزا سیانو فرات، تری فنیل فسفین، متانول، اتانول، استون، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و پتاسیم برومید برای طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد که همه آنها از شرکت مرک و سیگما آلد ریچ خریداری شده اند.

۲-۲- سنتز لیگاند باز شیف سالن

۱۰ میلی مول (۱/۰۶ میلی لیتر) از سالیسیل آلدهید در ۱۵ میلی لیتر متانول حل شد. سپس ۵ میلی مول (۰/۳۳ میلی لیتر) از



شکل ۳- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه لیگاند سالن

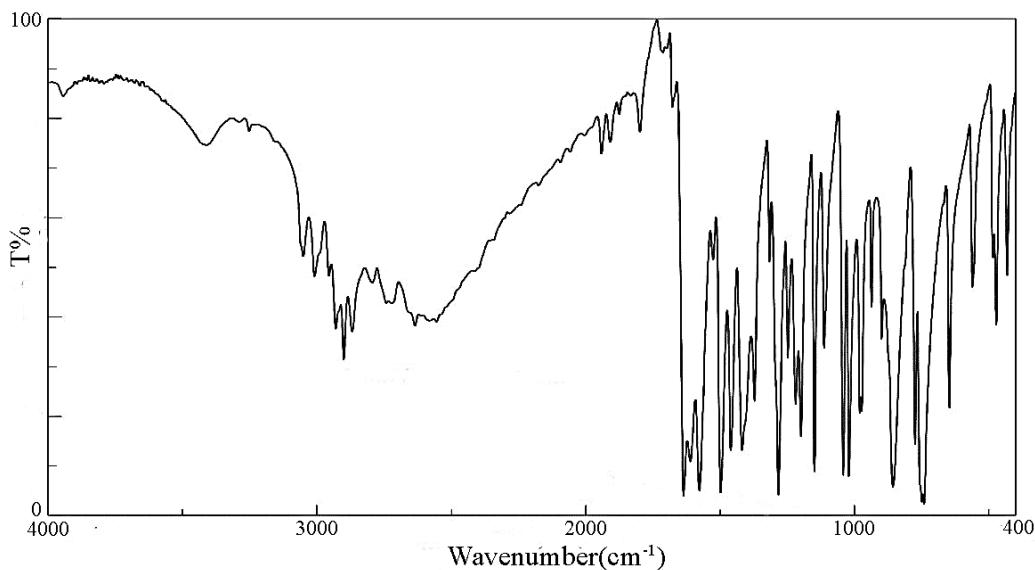
۲-۶- سنتز نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از کلسینه کردن کمپلکس‌های دوتایی $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ و $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ نانو کامپوزیت‌های مختلط فلزی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ از کلسینه کردن کمپلکس‌های دوتایی $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ و $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمدند و پس از آن چندین بار با آب داغ، محلول سود، استون و هیدروکلریک اسید شسته شدند.

۳- نتایج و بحث

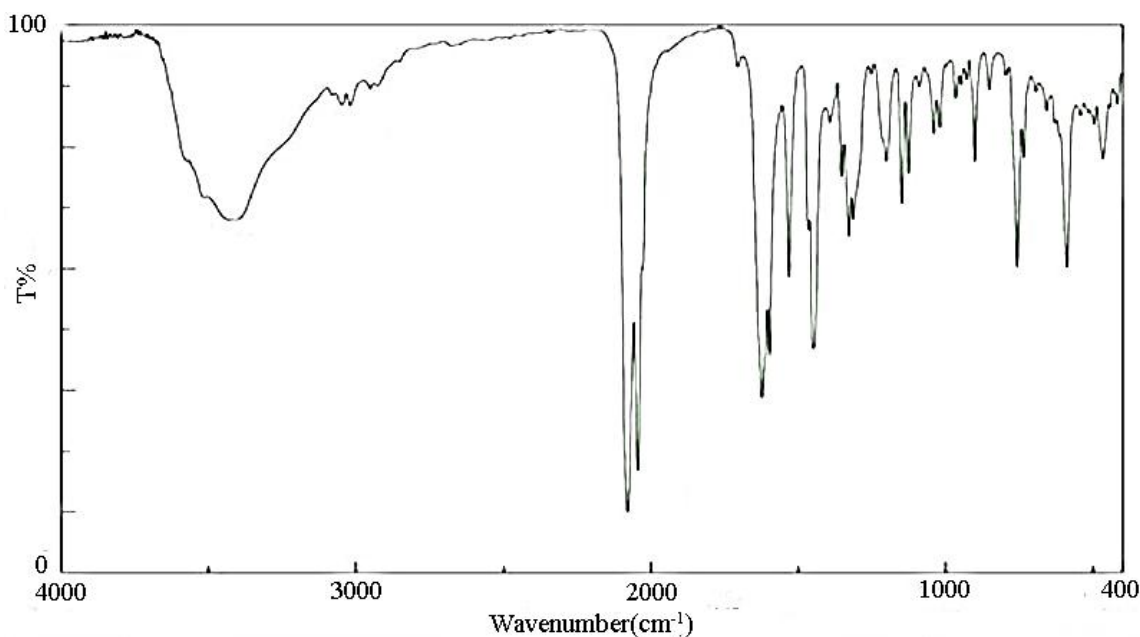
۳-۱- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه $^3(\text{FT-IR})$ طیف مادون قرمز لیگاند و کمپلکس‌های سنتز شده به ترتیب در شکل‌های (۳-۶) قرار داده شده است. کمپلکس‌هایی که دارای مولکول آب کوئوردینه شده هستند، ارتعاش‌هایی با شدت متوسط در ناحیه ۳۶۰۰-۳۲۰۰ بر سانتی‌متر نشان می‌دهند [۱۶]. طیف‌های ارتعاشی لیگاندهای باز شیف نواری پهن با شدت متوسط در ناحیه ۳۱۰۰-۲۴۰۰ بر سانتی‌متر نشان می‌دهند که

(۰/۰۹۲ گرم) کمپلکس پتاسیم هگزا سیانو فرات که در مقدار کمی آب مقطر حل شده بود به آن افزوده شد. پس از یک ساعت رفلاکس، رسوب سبز تیره به دست آمده صاف و با آب مقطر و اتانول شسته شد [۱۵].

۲-۵- سنتز کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ یک میلی‌مول (۰/۳۱۴ گرم) سالوفن در ۱۰ میلی‌لیتر استون حل شد. آنگاه یک میلی‌مول (۰/۲۶۲ گرم) تری‌فنیل فسفین به آن افزوده شد. پس از حل شدن کامل تری‌فنیل فسفین، یک میلی‌مول (۰/۲۵ گرم) کبالت استات چهار آبه به محلول نارنجی رنگ افزوده شد. رنگ آن به بنفش تیره تغییر کرد. واکنش به مدت دو ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هوادهی شد تا تمام کبالت (II) به کبالت (III) اکسید شود. آنگاه ۰/۲۵ میلی‌مول (۰/۰۹۲ گرم) کمپلکس پتاسیم هگزا سیانوفرات که در مقدار کمی آب مقطر حل شده بود به آن افزوده شد. پس از یک ساعت رفلاکس، رسوب قهوه‌ای تیره به دست آمده صاف و با آب مقطر و اتانول شسته شد [۱۵].



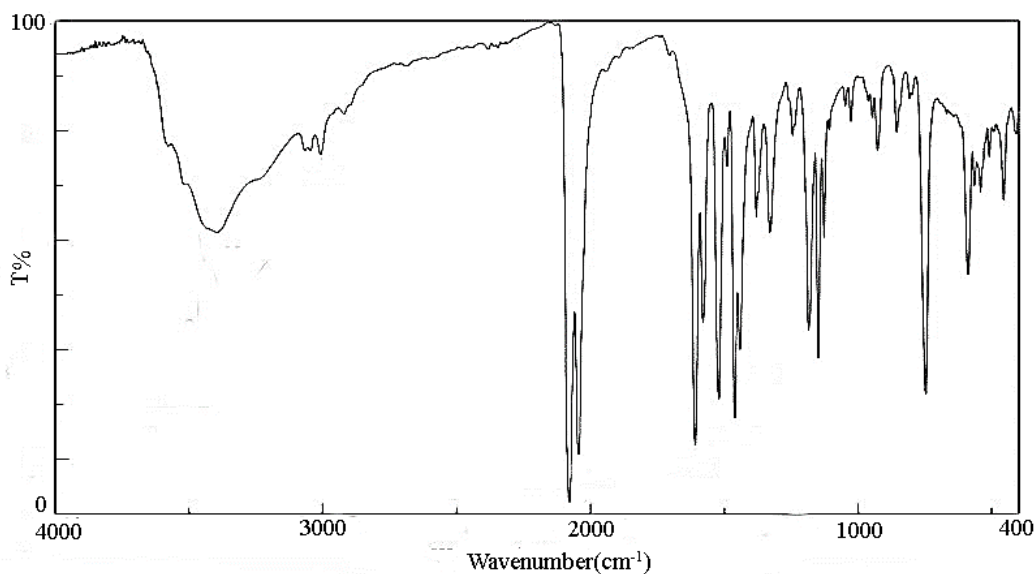
شکل ۴- طیف مادون قرمز لیگاند سالوفن



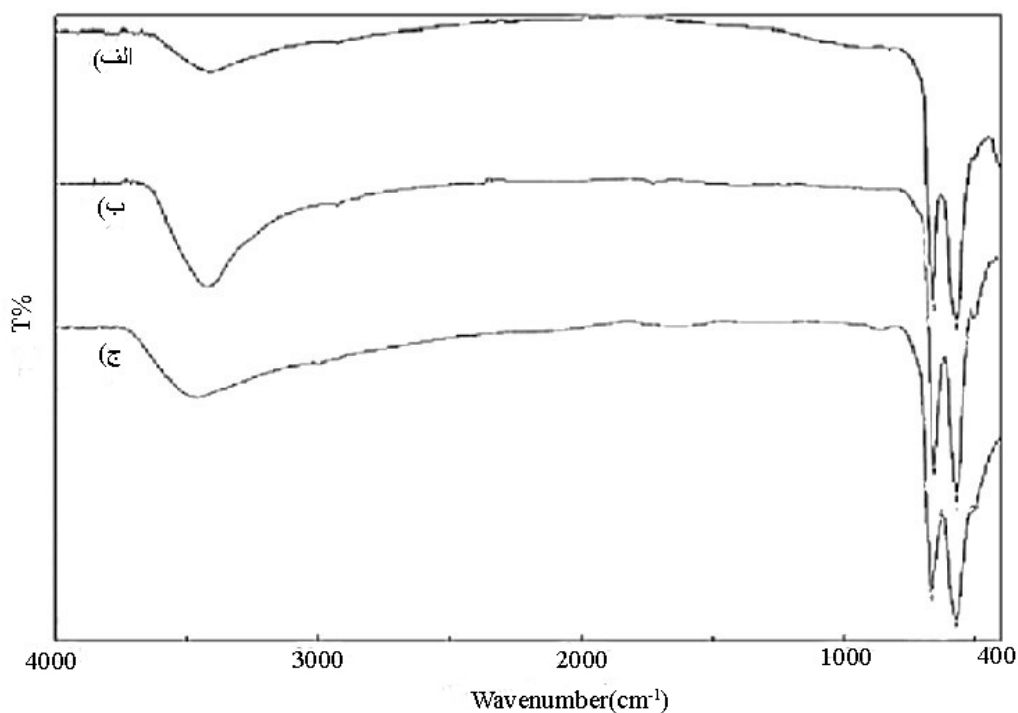
شکل ۵- طیف مادون قرمز کمپلکس $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4]\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$

۱۶۱۲-۱۶۳۵ بر سانتی متر دیده می شود که پس از کوئوردینه شدن به فلز به دلیل حذف پیوند هیدروژنی افزایش چگالی الکترون در اوربیتال ضدپیوندی ناشی از انتقال بار از فلز به لیگاند، مرتبه پیوند $(\text{C}=\text{N})$ کاسته شده و فرکانس ارتعاشی آن کاهش می یابد [۱۹ و ۲۰]. طیف مادون قرمز نانوذره های مغناطیسی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن

مربوط به ارتعاش های پیوندی (OH) است. پهن بودن این نوار ارتعاشی ناشی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. این نوار در طیف کمپلکس ها حذف شده است که نشان دهنده کوئوردینه شدن لیگاند به فلز و حذف هیدروژن گروه (OH) است [۱۷ و ۱۸]. نوار کششی مربوط به گروه آزومتین $(\text{C}=\text{N})$ در لیگاند باز شیف نیز به شکل نواری تیز و قوی در ناحیه



شکل ۶- طیف مادون قرمز کمپلکس $[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6$



شکل ۷- طیف مادون قرمز نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در:

الف) ۵۰۰، ب) ۵۵۰ و ج) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد از کمپلکس $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6$

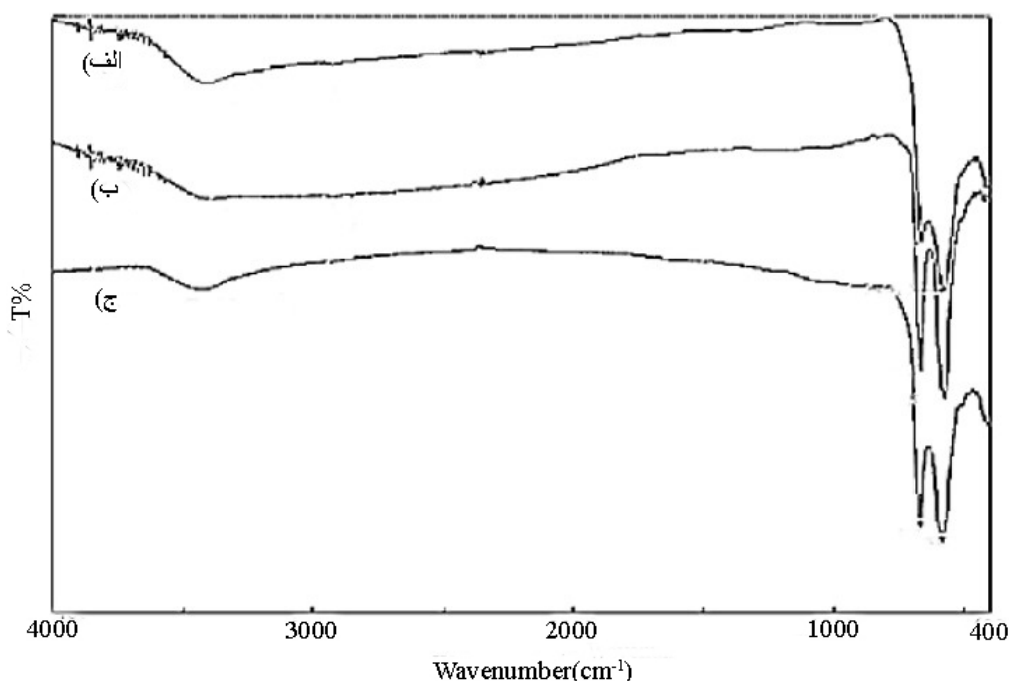
این طیف شامل سه نواری اصلی است. فرکانس ارتعاشی دامنه $3200\text{--}3600$ بر سانتی‌متر ارتعاش کششی آب را نشان می‌دهد.

کمپلکس $[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6$ در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۷) نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج مربوط به طیف‌های مادون قرمز نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در 500°C و 550°C و 600°C درجه سانتی‌گراد

از کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$

فرکانس ارتعاش کششی Fe-O (Hz)	فرکانس ارتعاش کششی Co-O (Hz)	فرکانس ارتعاش کششی آب (Hz)	دمای کلسینه شدن (درجه سانتی‌گراد)
۵۶۸	۶۶۱	۳۲۰۰-۳۶۰۰	۵۰۰
۵۶۷	۶۶۰	۳۲۰۰-۳۶۰۰	۵۵۰
۵۶۶	۶۵۹	۳۲۰۰-۳۶۰۰	۶۰۰



شکل ۸- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در:

(الف) 500°C ، (ب) 550°C و (ج) 600°C درجه سانتی‌گراد از کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$

آورده شده است. این طیف سه نوار ارتعاشی دارد. نوار پهن دامنه $3200-3600$ بر سانتی‌متر ارتعاش کششی آب را نشان می‌دهد. نوار قوی در 660 بر سانتی‌متر بیانگر ارتعاش کششی Co-O بوده و نوار قوی 568 بر سانتی‌متر نیز فرکانس کششی Fe-O را نشان می‌دهد [۲۲]. نتایج مربوط به طیف مادون قرمز نانوذره‌های مغناطیسی به‌دست آمده در جدول (۲) نشان داده شده‌اند.

نوار 660 بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی Co-O بوده و نوار 568 بر سانتی‌متر نیز فرکانس کششی Fe-O را نشان می‌دهد [۲۱]. نتایج مربوط به طیف مادون قرمز نانوذره‌های مغناطیسی به‌دست آمده در جدول (۱) نشان داده شده‌اند. طیف مادون قرمز نانوذره‌های مغناطیسی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به‌دست آمده از کلسینه شدن کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دماهای 500°C ، 550°C و 600°C درجه سانتی‌گراد در شکل (۸)

جدول ۲- نتایج مربوط به طیف‌های مادون قرمز نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

از کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$

فرکانس ارتعاش کششی Fe-O (Hz)	فرکانس ارتعاش کششی Co-O (Hz)	فرکانس ارتعاشی کششی آب (درجه سانتی‌گراد)	دمای کلسینه شدن (درجه سانتی‌گراد)
۵۷۶	۶۵۹	۳۲۰۰-۳۴۰۰	۵۰۰
۵۷۵	۶۶۲	۳۲۰۰-۳۵۰۰	۵۵۰
۵۷۴	۶۶۵	۳۲۰۰-۳۵۰۰	۶۰۰

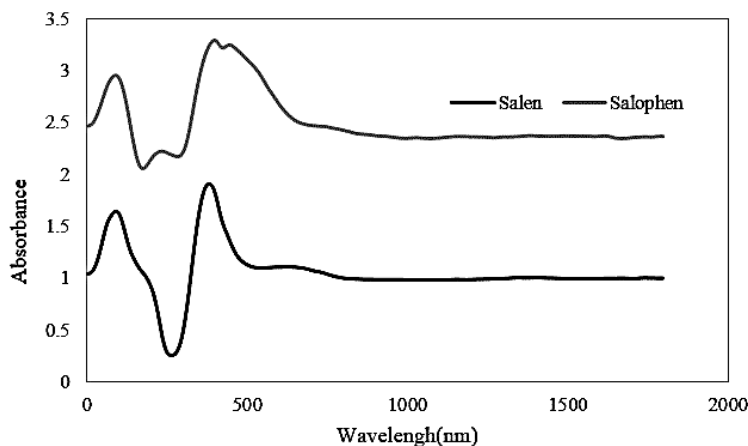
جدول ۳- نتایج جذب الکترونی لیگاندها و کمپلکس‌های باز شیف

ترکیب	طول موج بیشینه (نانومتر)	طول موج بیشینه (نانومتر)	طول موج بیشینه (نانومتر)	طول موج بیشینه (نانومتر)	طول موج بیشینه (نانومتر)
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
Salen	۲۳۰	۳۱۸	-	۴۱۶	-
Salophen	۲۳۰	۳۳۰	۳۴۴	۴۴۶	-
$[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$	۲۳۰	۳۲۶	۳۹۲	-	۶۶۷
$[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$	۲۳۰	۳۲۴	۳۸۰ و ۳۴۴	۵۰۰	۶۳۰

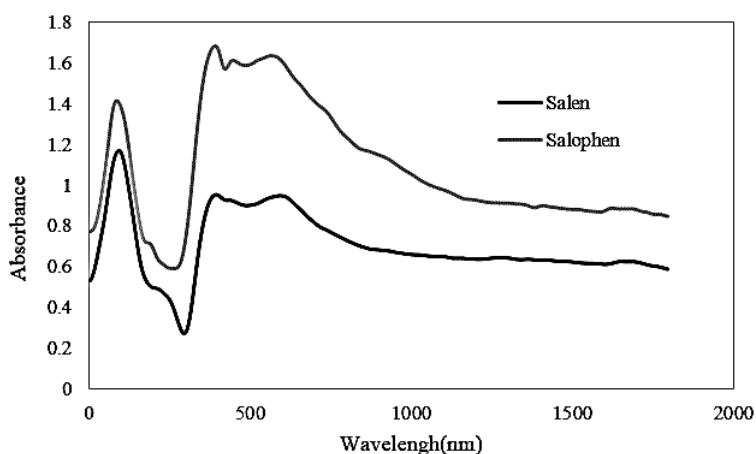
۳-۲- بررسی طیف الکترونی مرئی - فرابنفش (UV-Vis)^۴

از ویژگی‌های آشکار کمپلکس فلزهای واسطه، رنگ آنهاست که ناشی از جذب نور در گستره مرئی است. طیف الکترونی لیگاندهای باز شیف جذب‌های قوی در دامنه ۵۰۰-۲۰۰ نانومتر دارند (جدول ۳). جذب در ناحیه ۲۸۰-۲۳۰ نانومتر برانگیختگی الکترون‌های π و انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم آروماتیکی را نشان می‌دهند. جذب گروه آزومتین نیز در دامنه ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر دیده می‌شود که انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند $\text{C}=\text{N}$ را نشان می‌دهد. افزون بر این کمپلکس‌های باز شیف کوئوردینه شده به فلز یک جذب ضعیف در گستره ۷۰۰-۶۰۰ نانومتر دارند که نشان‌دهنده انتقال‌های $d-d$ در فلز است [۱۴ و ۲۳]. طیف الکترونی باز شیف سالن و سالوفن در شکل (۹) نشان داده شده است. جذب مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین در طول موج ۳۱۸ نانومتر دیده می‌شود. انتقال‌های الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک نیز در طول موج ۲۳۰

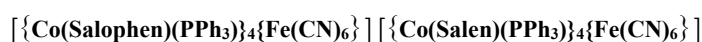
نانومتر قرار دارند. انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به جفت الکترون‌های غیرپیوندی اتم اکسیژن به صورت ضعیف در طول موج ۴۱۶ نانومتر دیده می‌شود. در طیف الکترونی باز شیف سالوفن، جذب مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین در طول موج‌های ۳۳۰ و ۳۴۴ نانومتر دیده می‌شود. جذب مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک در طول موج ۲۳۰ نانومتر دیده می‌شود. انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به جفت الکترون‌های غیرپیوندی اتم اکسیژن به صورت ضعیف در طول موج ۴۴۶ نانومتر دیده می‌شود. طیف الکترونی کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ و کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در شکل (۱۰) نشان داده شده است. طیف این کمپلکس سالن دو ناحیه جذبی را نشان می‌دهد که طول موج جذبی ناحیه ۲۳۰ نانومتر انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه آروماتیک را نشان می‌دهد. جذب در طول موج ناحیه ۳۹۲ و ۳۲۶ نانومتر نیز بیانگر گروه‌های آزومتین کوئوردینه شده به فلز است.



شکل ۹- طیف الکترونی مرئی - فرابنفش لیگاند سالن و سالوفن



شکل ۱۰- طیف الکترونی مرئی - فرابنفش کمپلکس



۳-۳- بررسی تجزیه عنصری

جدول (۴) نتایج حاصل از تجزیه عنصری اتم‌های H, C و N مربوط به کمپلکس‌های سنتز شده را نشان می‌دهد که این داده‌ها توافق خوبی با فرمول مولکولی پیشنهادی برای کمپلکس‌ها دارند. پیش از آماده‌شدن نمونه‌ها برای تجزیه عنصری، کمپلکس‌ها به مدت دو ساعت درون آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا مولکول‌های احتمالی حلال موجود در شبکه آنها خارج شوند.

۳-۴- بررسی طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) و

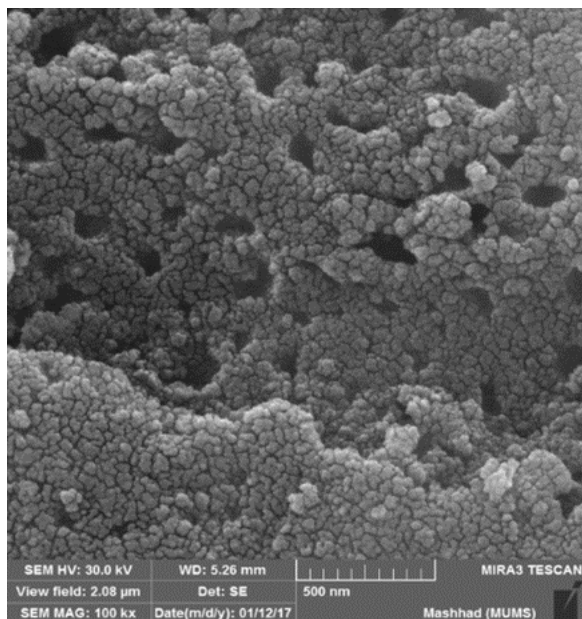
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی^۶

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نانوذره‌های

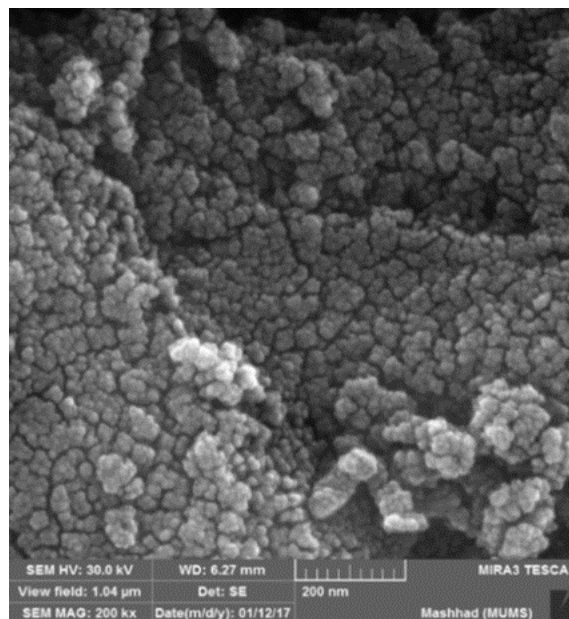
جذب مربوط به انتقال d-d فلز و انتقال بار از لیگاند به فلز نیز در ناحیه ۶۶۷ نانومتر دیده می‌شود. در طیف الکترونی کمپلکس سالوفن، طیف این کمپلکس دو ناحیه جذبی دارد که جذب ناحیه ۲۳۰ نانومتر انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک را نشان می‌دهد و سه جذب در طول موج ناحیه‌های ۳۴۴، ۳۲۴ و ۳۸۰ نانومتر نیز بیانگر انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه‌های آزومتین کوئوردینه‌شده به فلز هستند. انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ مربوط به جفت الکترون‌های غیریوندی اتم اکسیژن به صورت ضعیف در طول موج ۵۰۰ نانومتر دیده می‌شود. جذب در ناحیه ۶۳۰ نانومتر نیز به انتقال d-d فلز و انتقال بار از لیگاند به فلز مربوط است.

جدول ۴- نتایج تجزیه عنصری نظری و عملی

N		H		C		ترکیب
نظری	عملی	نظری	عملی	نظری	عملی	
۸/۴۲	۷/۴۶	۴/۷۱	۴/۲۵۶	۶۰/۸۴	۵۸/۶۳	[{Co(Salen)(PPh ₃) ₄ Fe(CN) ₆ }]
۶/۹۵	۶/۶۲	۴/۳۹	۳/۹۰۸	۶۳/۹۱	۶۱/۸۶	[{Co(Salophen)(PPh ₃) ₄ Fe(CN) ₆ }]



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در مقیاس: الف) ۲۰۰ و ب) ۵۰۰ نانومتر

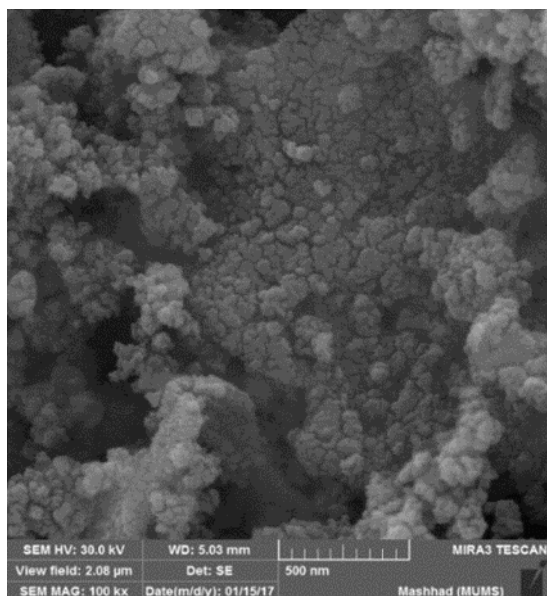
آهن و اکسیژن باقی مانده‌اند. نتایج به دست آمده برای نانوذره‌های ناشی از کلسینه کردن کمپلکس‌های گفته شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در شکل‌های (۱۶) و (۱۷) نشان داده شده‌اند.

۳-۵- الگوی پراش پرتوی ایکس^۷ (XRD)

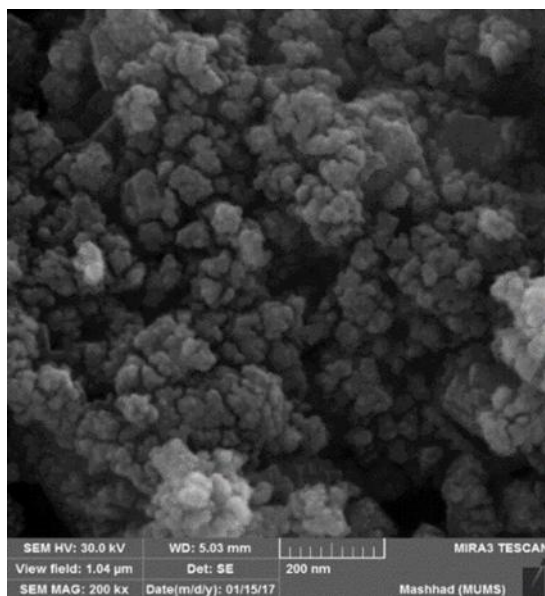
الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در شکل (۱۸) نشان داده شده است. الگوی استاندارد شماره ۱۹۶۹-۰۱-۰۷۸ تأییدکننده ساختار Co_3O_4 در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و الگوی استاندارد شماره ۰۳۱۵-۰۱-۰۸۸ نیز

مغناطیسی به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس‌های $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ و $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد و در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر، در شکل‌های (۱۵-۱۱) آورده شده است. همان‌گونه که از تصویرها بر می آید، با افزایش دمای کلسینه شدن، ذره‌ها رشد کرده و اندازه ذره‌ها بزرگ‌تر شده‌اند. اندازه ذره‌ها ۲۰-۳۰ نانومتر تخمین زده شده و کروی هستند (شکل ۱۵) [۲۴].

نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس نشان می‌دهد که پس از کلسینه شدن کمپلکس ترکیب‌های آلی، لیگاندهای کوئوردینه شده به کبالت و آهن حذف می‌شوند و عناصر کبالت،

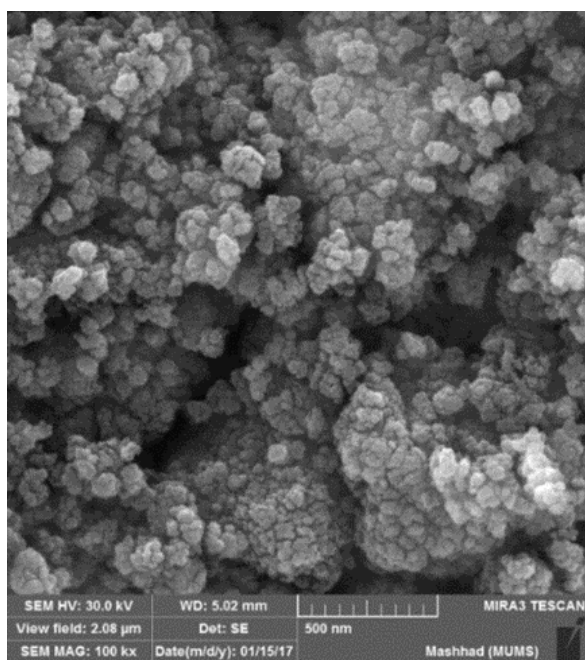


(ب)

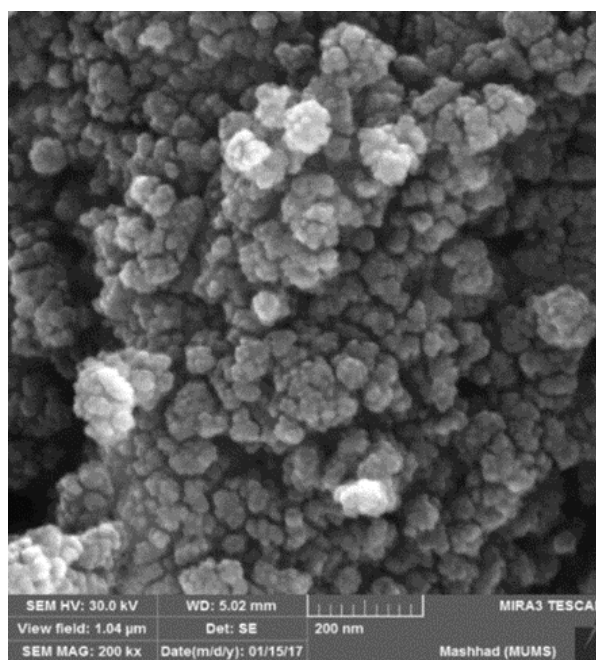


(الف)

شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در مقیاس: الف) ۲۰۰ و ب) ۵۰۰ نانومتر

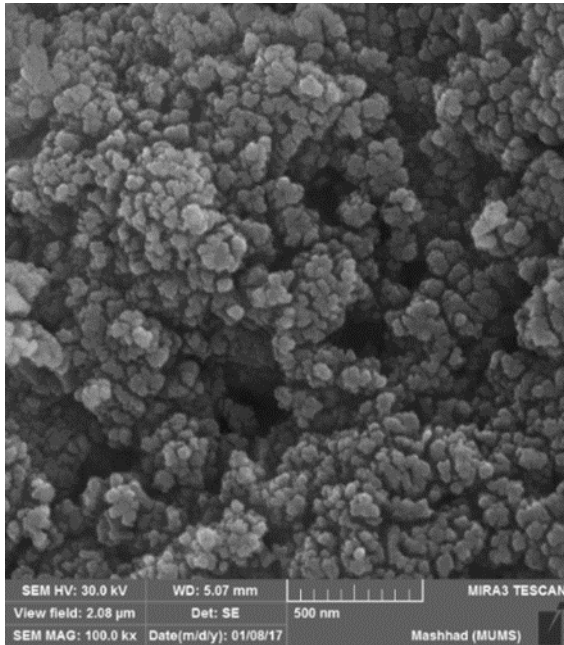


(ب)

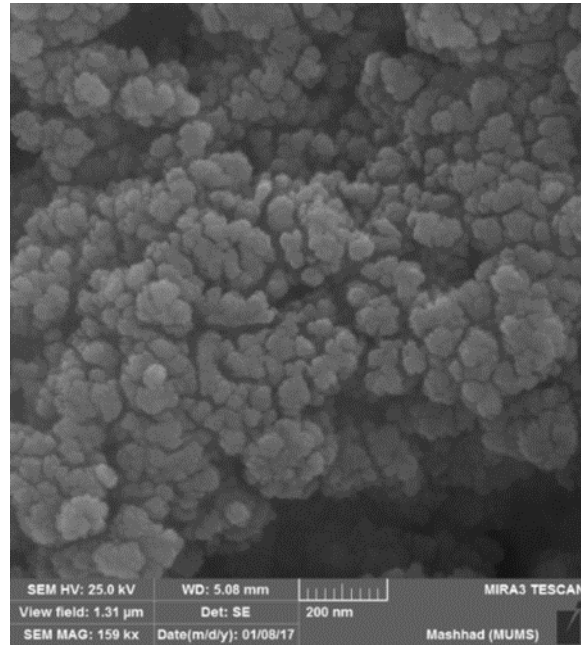


(الف)

شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در مقیاس: الف) ۲۰۰ و ب) ۵۰۰ نانومتر



(ب)



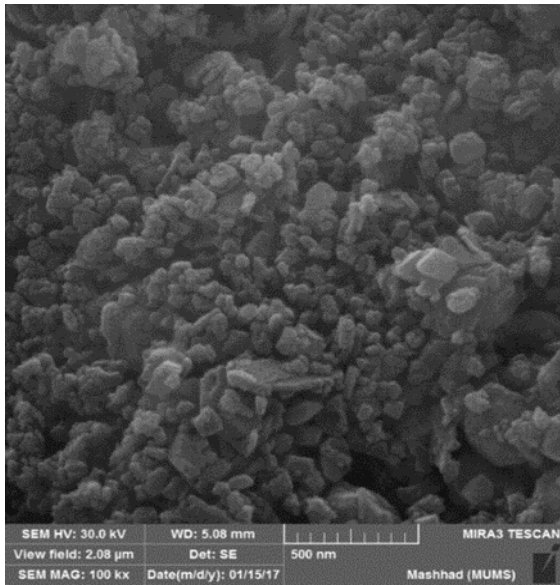
(الف)

شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس $\{[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4]\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ در دمای 55°C (درجه سانتی گراد در مقیاس: الف) 20°C و ب) 500°C نانومتر

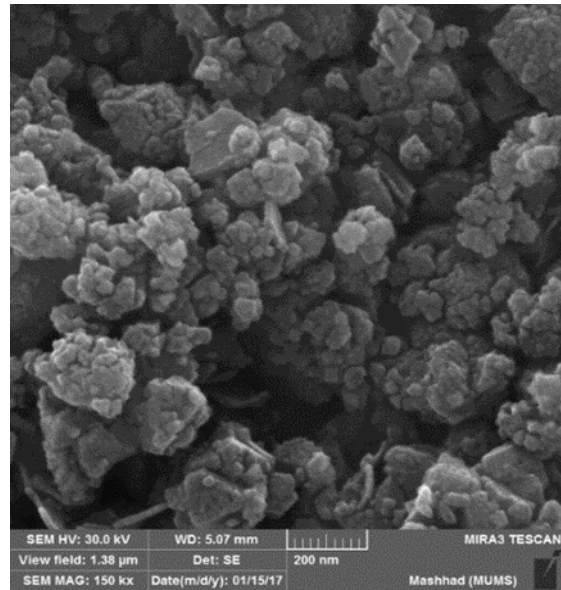
تأیید می‌کند (دمای 50°C درجه سانتی‌گراد). الگوی استاندارد شماره ۱۱۳۶-۰۲۶-۰۰ ساختار CoFe_2O_4 و الگوی استاندارد شماره ۱۵۳۹-۰۸۰-۰۱ نیز ساختار Co_3O_4 را تأیید می‌کند (دمای 55°C درجه سانتی‌گراد). الگوی پراش نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه‌شده در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد، الگوی استاندارد شماره ۱۱۳۶-۰۲۶-۰۰ ساختار CoFe_2O_4 و الگوی استاندارد شماره ۱۵۳۹-۰۸۰-۰۱ نیز ساختار Co_3O_4 را تأیید می‌کند.

۳-۶- بررسی رفتار مغناطیسی نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$
حلقه پسماند مغناطیسی نانوآکسیدهای فلزی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ناشی از کلسینه‌شدن کمپلکس باز شیف سالن در دماهای 500°C و 550°C درجه سانتی‌گراد در شکل‌های (۲۰) تا (۲۲) نشان داده شده‌اند. همچنین مقادیر M_s ، M_r و نیز H_c از این نمودارها به دست آمده است. افزون بر این نسبت مربعی شدن (SQ) نیز قابل اندازه‌گیری است. شکل منحنی هیستریزس با نسبت مربعی

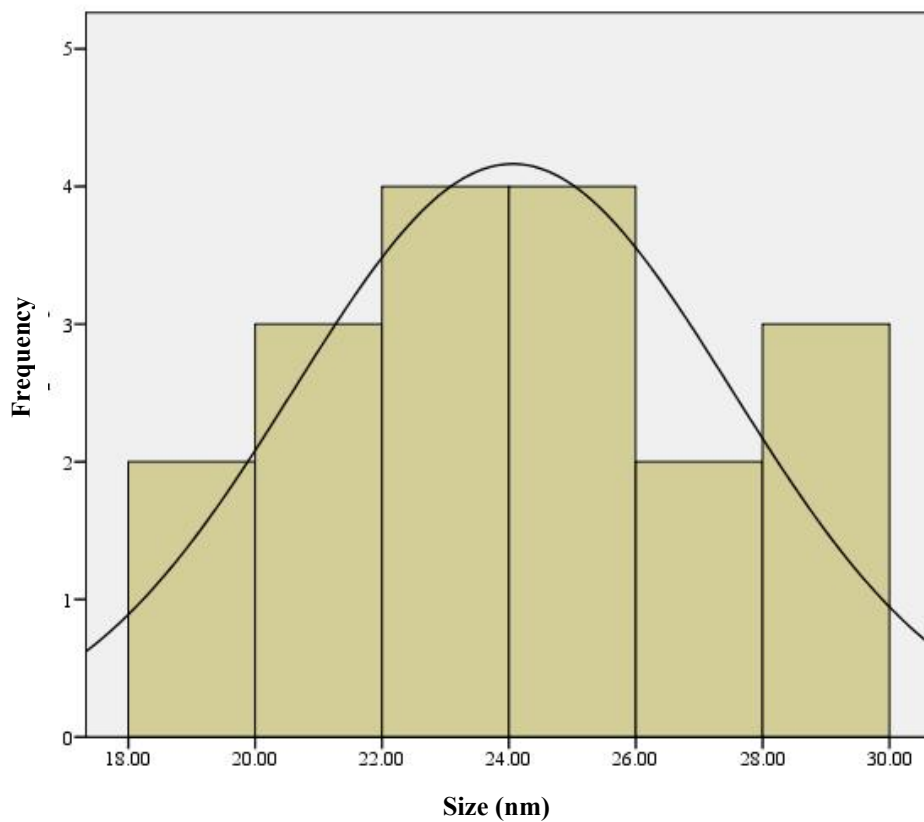
ساختار CoFe_2O_4 را تأیید می‌کند. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه‌شده در دمای 550°C درجه سانتی‌گراد، الگوی استاندارد شماره ۱۵۳۹-۰۸۰-۰۱ ساختار Co_3O_4 و الگوی استاندارد شماره ۱۸۴۹-۰۷۶-۰۱ نیز ساختار CoFe_2O_4 را تأیید می‌کند. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه‌شده در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد، الگوی استاندارد شماره ۱۱۳۶-۰۲۶-۰۰ ساختار CoFe_2O_4 و الگوی استاندارد شماره ۱۵۳۹-۰۸۰-۰۱ نیز ساختار Co_3O_4 را تأیید می‌کند. با افزایش دما قله‌ها تیزتر و باریک‌تر شده‌اند که نشان‌دهنده افزایش درجه بلورینگی است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز بلوری شدن در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. الگوی پراش نانوذره‌های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه‌شده در دماهای 500°C ، 550°C و 600°C درجه سانتی‌گراد در شکل (۱۹) آورده شده است. الگوی استاندارد شماره ۱۵۳۴-۰۸۰-۰۱ ساختار Co_3O_4 و الگوی استاندارد شماره ۱۶۰۹-۰۷۵-۰۱ نیز ساختار CoFe_2O_4 را



(ب)

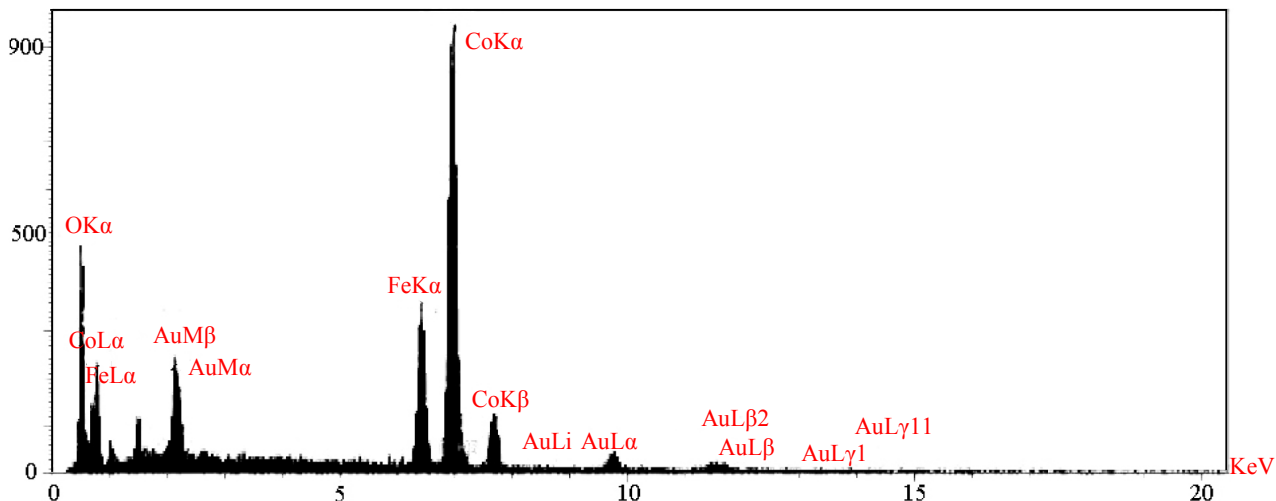


(الف)



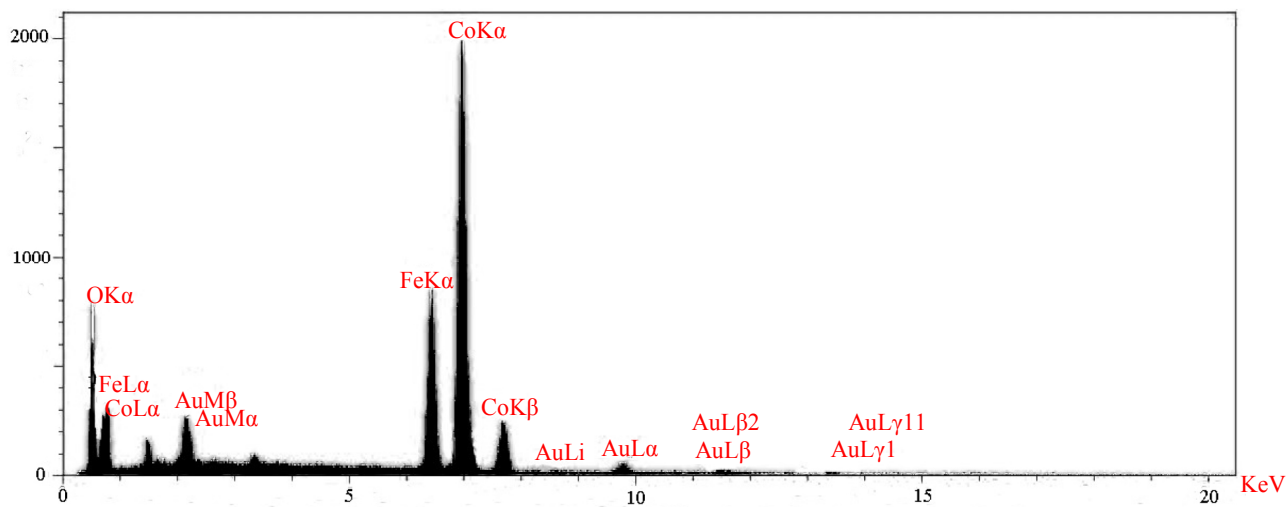
(ج)

شکل ۱۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست آمده از کلسینه کردن کمپلکس $\{[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ در دمای 600°C درجه سانتی گراد در مقیاس: الف) 200° و ب) 500° نانومتر و ج) میانگین اندازه ذره‌ها با رسم نمودار هیستوگرام



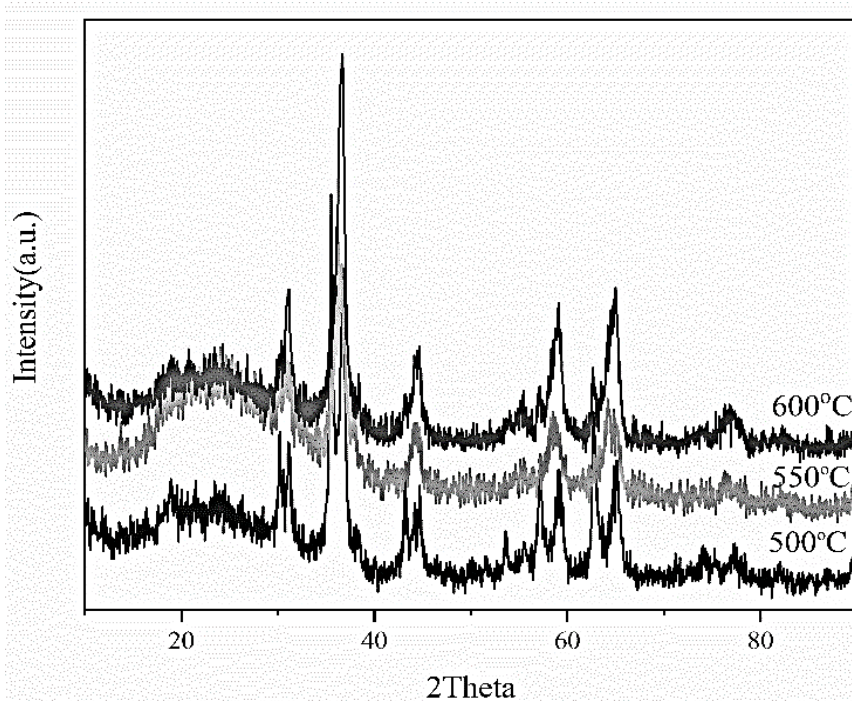
Element		%Weight	%Atomic
O		8.61	25.35
Fe		18.52	16.67
Co		72.87	57.98

شکل ۱۶- نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس کمپلکس $[Co(Salen)(PPh_3)_4\{Fe(CN)_6\}]$ در دمای 500° درجه سانتی‌گراد



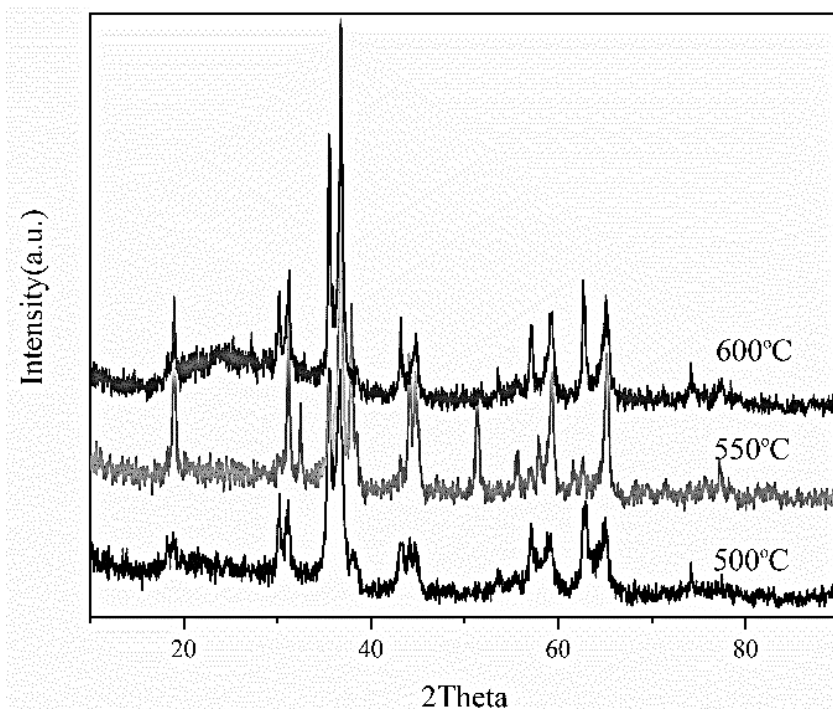
Element	%Weight	%Atomic
O	5.79	17.87
Fe	19.28	18.35
Co	74.93	63.76

شکل ۱۷- نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس کمپلکس $[Co(Salophen)(PPh_3)_4\{Fe(CN)_6\}]$ در دمای 500° درجه سانتی‌گراد



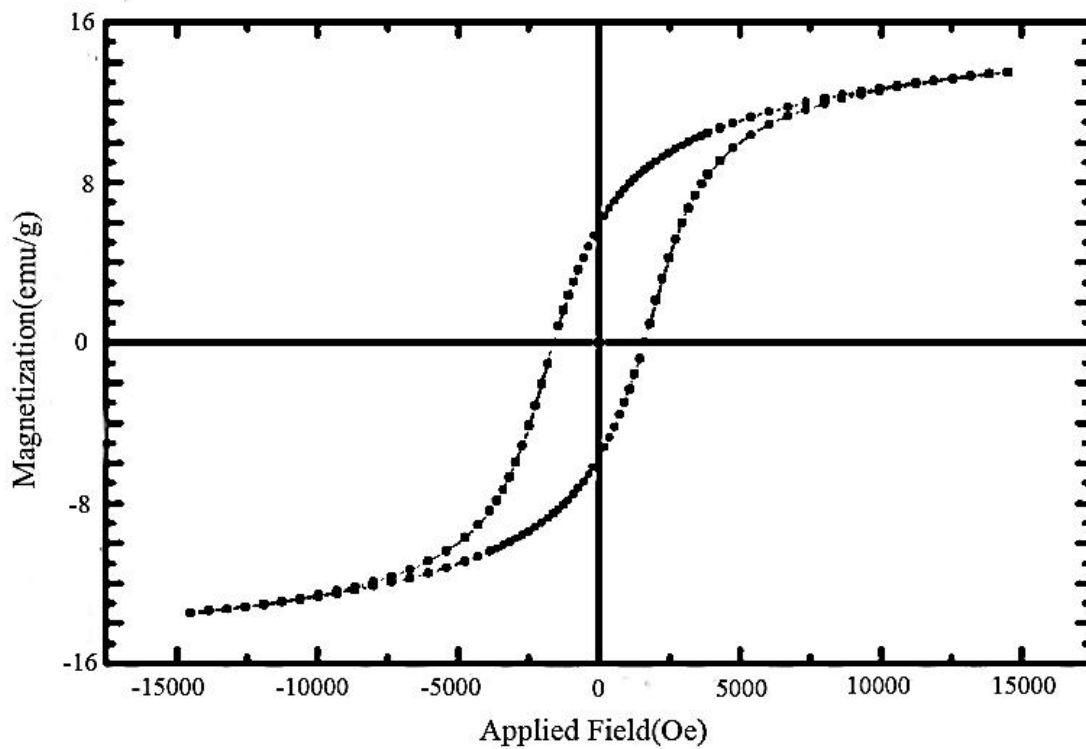
شکل ۱۸- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در دمای ۵۰۰، ۵۵۰ و

۶۰۰ درجه سانتی گراد از کمپلکس $\{[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6\}$

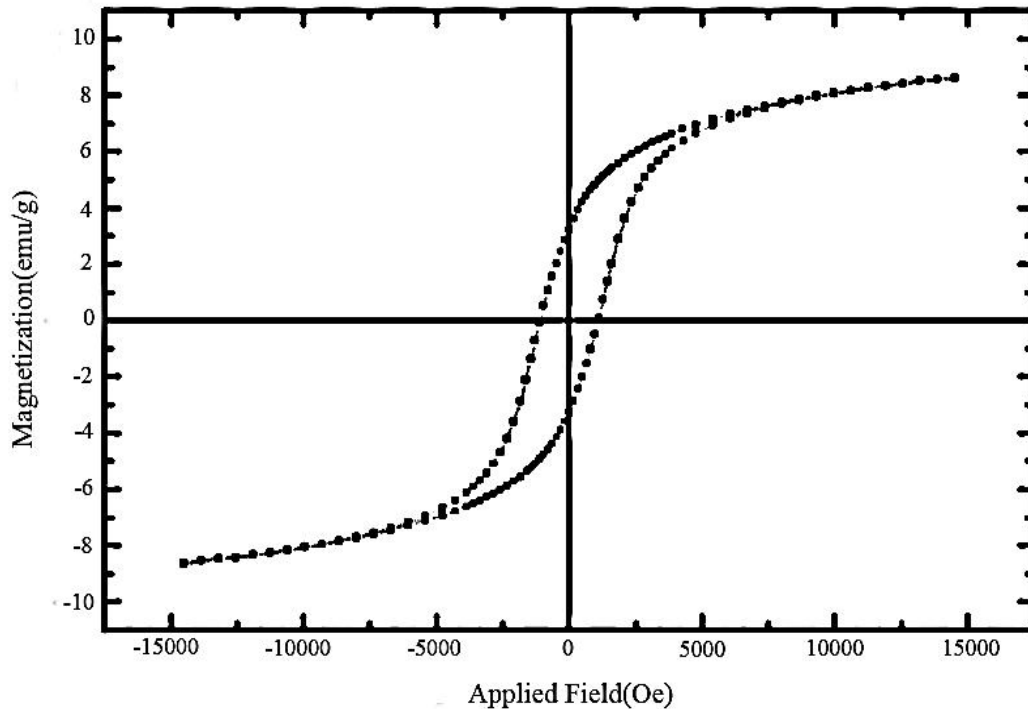


شکل ۱۹- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در دمای ۵۰۰، ۵۵۰ و

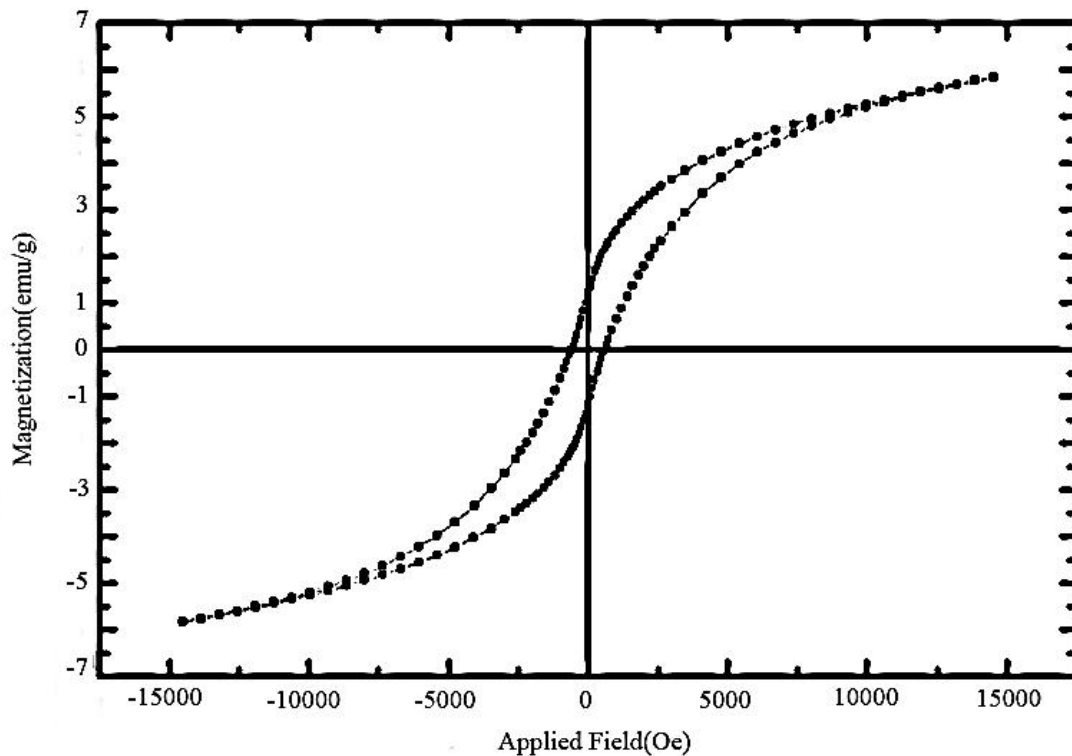
۶۰۰ درجه سانتی گراد از کمپلکس $\{[\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6\}$



شکل ۲۰- مغناطیس‌پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای 500° درجه سانتی‌گراد



شکل ۲۱- مغناطیس‌پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای 550° درجه سانتی‌گراد



شکل ۲۲- مغناطیس پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد

جدول ۵- ویژگی های مغناطیسی نانوذره های مغناطیسی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد

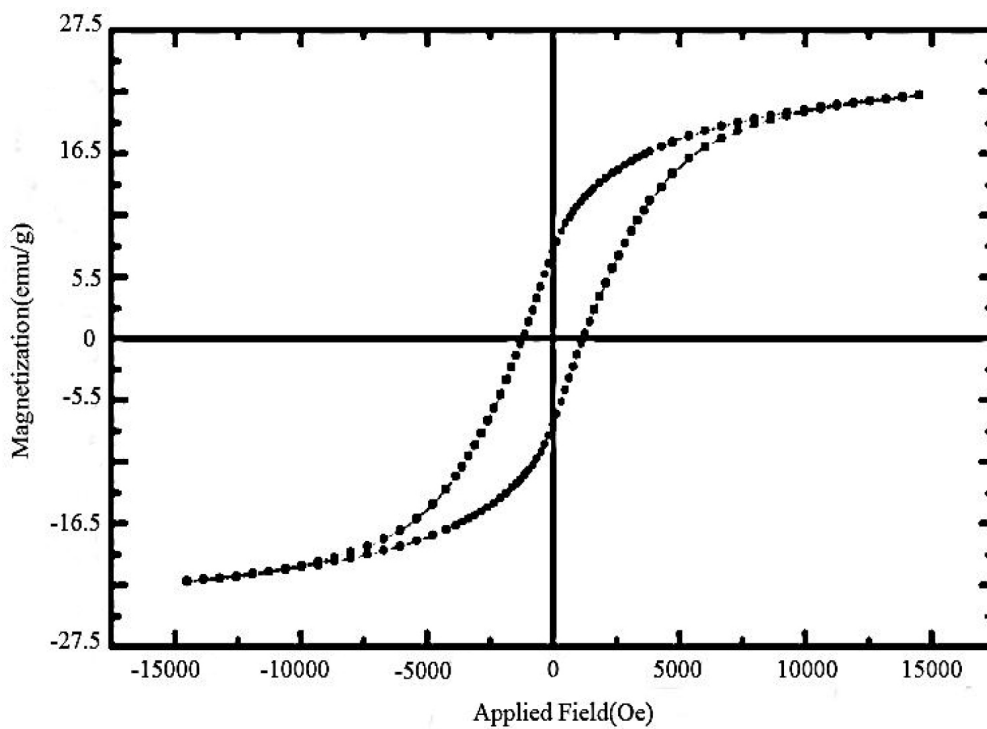
SQ	Hc	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	دمای کلسینه (درجه سانتی گراد)
۰/۵	۲۰۰۰	۶/۵	۱۳	۵۰۰
۰/۳۳	۱۲۵۰	۳	۹	۵۵۰
۰/۲۵	۸۰۰	۱/۵	۶	۶۰۰

آمده از کلسینه کردن کمپلکس باز شیف $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در جدول (۶) مقایسه و بررسی شده اند.

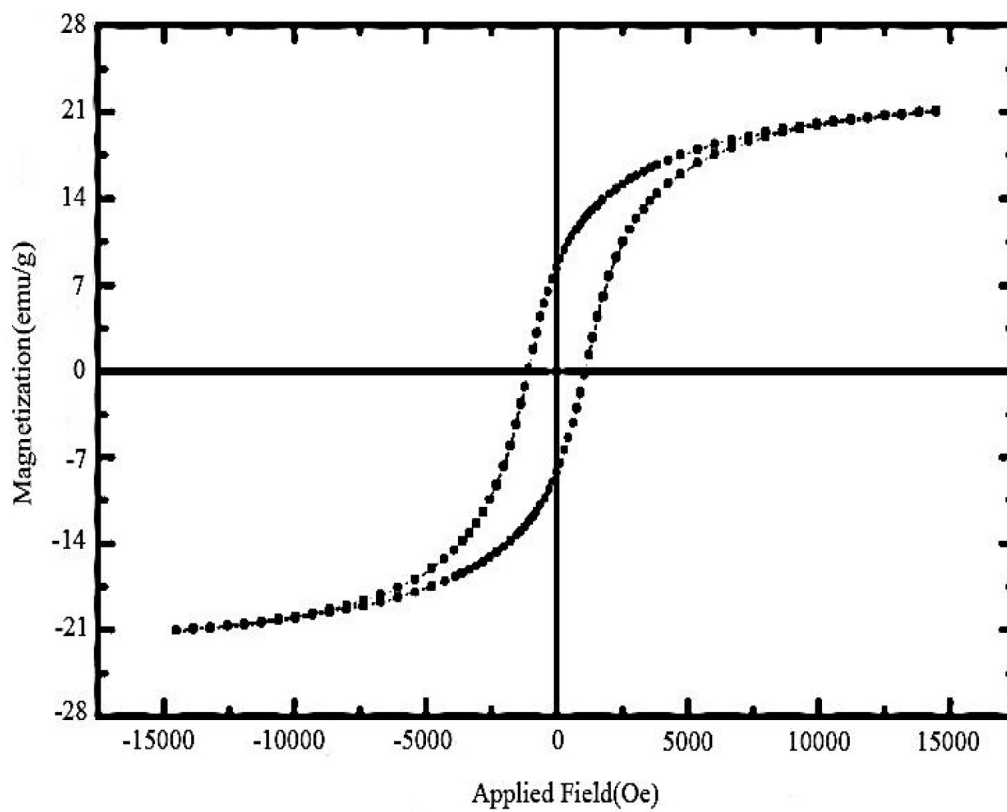
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نخست کمپلکس های دوتایی $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ و $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ سنتز شدند. سپس نانوذره های مغناطیسی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ از کلسینه کردن این

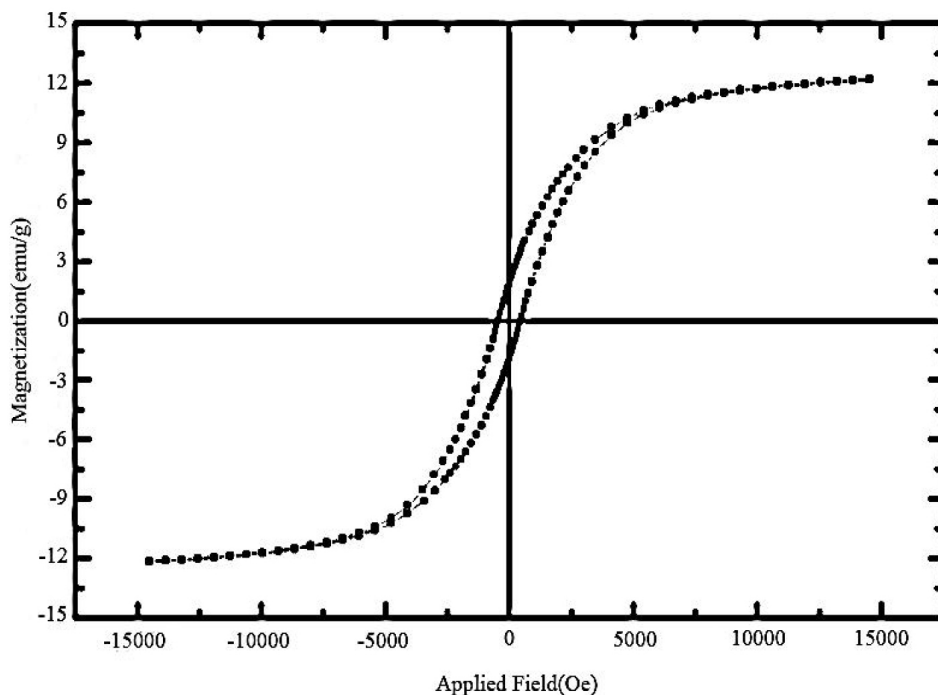
پسماند بیان می شود و به صورت نسبت پسماند مغناطیسی به مغناطش اشباع تعریف می شود. رفتار مغناطیسی نانوذره های ناشی از کلسینه کردن $[\{\text{Co}(\text{Salophen})(\text{PPh}_3)_4\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در جدول (۵) مقایسه و بررسی شده اند. حلقه پسماند مغناطیسی نانو اکسیدهای فلزی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ناشی از کلسینه شدن کمپلکس باز شیف سالوفن در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در شکل های (۲۳) تا (۲۵) نشان داده شده اند. همچنین ویژگی های مغناطیسی نانوذره های $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ به دست



شکل ۲۳- مغناطیس پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای 50° درجه سانتی گراد



شکل ۲۴- مغناطیس پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای 55° درجه سانتی گراد



شکل ۲۵- مغناطیس پذیری نانوذره $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای 600° و 550° و 500° درجه سانتی گراد

جدول ۶- ویژگی های مغناطیسی نانوذره های مغناطیسی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ کلسینه شده در دماهای 500° ، 550° و 600° درجه سانتی گراد

SQ	Hc	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	دمای کلسینه (درجه سانتی گراد)
۰/۳۸۶	۱۲۵۰	۸/۵	۲۲	۵۰۰
۰/۳۷	۹۴۰	۷/۷۵	۲۱	۵۵۰
۰/۲۵	۵۰۰	۳	۱۲	۶۰۰

همچنین با افزایش دما نانوذره ها بزرگ تر شده اند به طوری که در 600° درجه سانتی گراد نانوذره ها رشد کرده و بزرگ تر شده اند. رفتار مغناطیسی این نانوذره ها به وسیله دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش مطالعه و بررسی شد. نتایج نشان دادند که نانوذره های سنتز شده فرومغناطیس بوده و نانو اکسیدهای کلسینه شده در 500° درجه سانتی گراد دارای بیشترین مقدار پسماند مغناطیسی هستند.

کمپلکس ها در سه دمای 500° ، 550° و 600° درجه سانتی گراد به دست آمدند. نانوذره های سنتز شده با روش های طیف سنجی، الگوی پراش پرتوی ایکس و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و شناسایی شدند. نتایج تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانو اکسیدهای کبالت فریت به دست آمده کروی شکل بوده و اندازه آنها بین 18 تا 30 نانومتر تخمین زده می شود. نانوذره های کلسینه شده در 500° درجه سانتی گراد دارای کوچک ترین اندازه هستند.

واژه نامه

1. Coordination

2. Schiff base complexes

3. fourier transform infrared spectroscopy
4. Ultraviolet– visible spectroscopy
5. scanning electron microscopy (SEM)
6. energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)
7. X-Ray diffraction (XRD)

مراجع

1. Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*, 2nd ed, Oxford University Press, 2010.
2. Kjeld, J., Van Bommel, C., Verboom, W., Kooijman, H., Spek, A. L., and Reinhoudt, N. D., "Atriclinic Modification of Triphenylphosphin", *Inorganic Chemistry*, Vol. 37, pp. 4197-4203, 1998.
3. *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley a Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1966.
4. Mohamed, G. G., Zayed, M. A., and Abdallah, S. M., "Metal Complexes of a Novel Schiff Base Derived from Sulphametrole and Varelaldehyde. Synthesis, Spectral, Thermal Characterization and Biological Activity", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 979, pp. 62-71, 2010.
5. Nayak, S., Gamez P. P., Kozlevčar B., Pevec A. A., Roubeau O., Dehnen S., Reedijk J "Coordination Compounds from the Planar Tridentate Schiff- Base Ligand 2-Methoxy-6-((Quinolin-8-Ylimino) Methyl) Phenol (Mqmp) with Several Transition Metal Ions: Use of [Fe(III)(mqmp)(CH₃OH) Cl₂] in the Catalytic Oxidation of Alkanes and Alkenes", *Polyhedron*, Vol. 29, pp. 2291-2296, 2010.
6. McNaught, A. D., *Iupac Chemical Nomenclature Series*, Blackwell Science Inc, 1997.
7. Lee, P., Yang, C., Fan, D., Vittal, J. J., and Ranford, J. D., "Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties of Copper (II) Complexes Containing Salicylaldehyde Semicarbazone", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 2781-2786, 2003.
8. Ramadan, M. R., Abu Al-Nasr, A. K., and Noureldeen, A. F. H., "Synthesis, Spectroscopic Studies, Antimicrobial Activities and Antitumor of a New Monodentate V-Shaped Schiff Base and its Transition Metal Complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 11, No. 132, pp. 417-422, 2014.
9. Choubey, S., Roy, S., Chattopadhyay, S., Bhar, K., Ribas, J., Monfort, M., and Ghosh, B. K., "Synthesis, Structure and Magnetic Property of an Asymmetric Chlorido Bridged Dinuclear Copper (II) Complex Containing a Didentate Schiff Base", *Polyhedron*, Vol. 89, pp.39-44, 2015.
10. Kianfar, A. H., Farrokhpour, H., Dehghani, P., and Khavasi, H. R., "Experimental and Theoretical Spectroscopic and Structural Determination of Nickel (II) Tridentate Schiff Base Complexes", *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 150, pp. 220-229, 2015.
11. Sadeek, S. A., El-Attria, M. S., and Abd El-Hamid, S. M., "Preparation and Characterization of New Tetradentate Schiff Base Metal Complexes and Biological Activity Evaluation", *Molecular Structure*, Vol. 1051, pp. 30-40, 2013.
12. Dominialo, P. M., Grech, E., Barr, G., Teat, S., Mallinson, P., and Wozniak, K., "Neutraland Ionic Hydrogen Bonding in Schiff- Base" *Chemistry-Aeuropean Journal*, Vol. 9, No. 4, pp. 963-970, 2003.
13. Kianfar, A. H., Dostani, M., and Mahmood, W. A. K., "An Unprecedented DDQ-Nickel (II) Salen Complex Interaction and X-Ray Crystal Structure of Nickel (II) Salen. DDH Co-Crystal", *Polyhedron*, Vol. 85, pp. 488-492, 2015.
14. Kianfar, A. H., and Zargari, S., "Synthesis, Spectroscopy and Electrochemical Study of Cobalt (III) N₂O₂ Schiff-Base Complexes", *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 61, pp. 341-352, 2008.
15. Asadi, M., Kianfar, A. H., Torabi, S., Mohammadi, K., "Synthesis, Characterization, and Thermodynamic Studies of Cobalt Schiff Base Complexes with Amines", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 1;40, No. 3, pp. 523-528, 2008.
16. Polson, S. M., Cini, R., Pifferi, C., Marzilli, L. G., and Mantellini, P., "Synthesis and X-ray Structures of Elusive Imine / Oxime-Type Organocobalt B 12 Complexes. NMR Study Suggesting Steric Strain within the Axially Ligated Benzimidazole", pp. 314-322, 1997.
17. Costes, J., and Fernandez-garcia, M. I., "Easy Synthesis of Half-Units, Their Use as Ligands or as Precursors of Non-Symmetrical Schiff Base Complexes", Vol. 237, pp. 57- 63, 1995.
18. Kianfar, A. H., Ramazani, S., Fath, R. H., and Roushani, M., "Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Thermogravimetry of Copper (II) Tridentate Schiff Base Complexes, Theoretical Study of the Structures of Compounds and Kinetic Study of the Tautomerism Reactions by ab Initio Calculations", *Spectrochimica Acta, Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 105, pp. 374-82, 2013.
19. Bo, A., Takeuchi, T., Hardcastle, K. I., Meade, T. J., Gray, H. B., Cwikel, D., Kapon, M., and Dori, Z., "Spectroscopy and Electrochemistry of Cobalt (III) Schiff base Complexes", Vol. 1669, pp. 2498-2504, 1997.
20. Asadi, M., Sarvestani, A. H., Asadi, Z., and Setoodehkhah, M., "Synthesis and Thermodynamic Studies of Cobalt(III) Schiff base Complexes", Synthesis and Reactivity in Inorganic, *Metal-*

- Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 35, pp. 639-644, 2005.
21. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Online Library, 1986
 22. Wahba, A. M., and Mohamed, M. B., "Structural and Magnetic Characterization and Cation Distribution of Nanocrystalline $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Ferrites", *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 378, pp. 246-252, 2015.
 23. Kianfar, A. H., Mahmood, W. A. K., Dinari, M., Farrokhpour, H., Enteshri, M., and Azarian, M. H., "Immobilization of Cobalt (III) Schiff Base Complexes onto Montmorillonite-K10: Synthesis, Experimental and Theoretical Structural Determination", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 5, No. 136, pp. 1582-1592, 2015.
 24. Cao, G., *Nanostructure and Nanomaterials Synthesis, Properties and Application*, World Scientific, 2004.