

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHÁT HUỖNH QUANG CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT ZINC(II)-SALOPHEN CHỨA DẪN XUẤT 2- HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE

Đến toà soạn 21-10-2023

Ninh Thị Minh Giang^{1,2}, Phan Thị Ngọc Ánh¹, Phạm Văn Thống^{1,3},
Phạm Thị Minh Thảo¹, Lê Thị Hồng Hải^{1*}

1. Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

2. Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên

3. Trung tâm R&D, Công ty Cổ phần Giáo dục và chuyển giao Công nghệ Việt Nam

*Email: hailth@hnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF ZINC(II)-SALOPHEN COMPLEXES CONTAINING 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE

Five complexes of Zn(II) were synthesized by reaction between $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and the derivations of 1,2-phenylenediamine. Their structures were characterized by IR, ESI-MS and ^1H NMR spectroscopy. The results showed that in these complexes, the molar ratios of Zn(II) and the ligands are 1:1, Zn(II) is bound to the ligands through O and N_{imine} . Studies on the optical properties of the complexes showed that the complexes in solid form emitted luminescence stronger than in solution. When changing the substituent group on phenylene, the emission wavelengths of the complexes did not change much, but the emission intensity changed in the order of substituents $\text{Br} > \text{H} > \text{F} > \text{Me} > \text{Cl}$ (for solid form) and $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F} > \text{Me} > \text{H}$ (for solution).

Keywords: zinc(II) complex, salophen, derivations, synthesis.

1. MỞ ĐẦU

Phức chất kim loại với các phối tử base Schiff từ lâu đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học bởi đặc tính quang đáng chú ý [1,2]. Trong đó, các phức chất của Pt, Ir và Os thể hiện độ ổn định cao với cường độ phát xạ mạnh được ứng dụng trong các thiết bị OLED. Tuy nhiên, chi phí tổng hợp các phức chất loại này khá cao và trữ lượng của chúng trong tự nhiên nhỏ do vậy các nhà nghiên cứu có xu hướng tìm kiếm các nguồn nguyên liệu mới rẻ hơn [3]. Các phức chất phát quang của Zn(II) được chú ý nhiều hơn do hóa chất dễ kiếm và rẻ hơn nhiều so với các hợp chất của Pt, Ir và Os [1].

Salophen là hợp chất được tạo ra từ phản ứng ngưng tụ giữa các dẫn xuất của 1,2-phenylenediamine và các aldehyde có cấu trúc tương tự như salicylaldehyde [4]. Hợp chất này có thể tạo phức chelate với kim loại qua các nguyên tử cho $\text{O}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ tạo thành bộ khung cứng [5]. Các phức chất của Zn(II) với nhóm phối tử loại salophen có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến huỳnh quang phát hiện ion [4], xúc tác cho phản ứng thủy phân *para*-nitrophenyl chlorine carbonate [6], hay vật liệu quang học với độ ổn định cao, vùng phát xạ thay đổi trong khoảng rộng 400 ÷ 600 nm tùy thuộc vào sự thay đổi các nhóm thế trên phối tử salophen và dung môi [2, 6, 7]. Do vậy, các phức chất của Zn(II)-

salophen có xu hướng trở thành nguồn vật liệu phát quang tiềm năng và hứa hẹn có thể thay thế các phức chất của kim loại quý hiếm.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, xác định cấu trúc của năm phức thu được từ phản ứng của zinc(II) acetate dihydrate với các dẫn xuất của *o*-phenylenediamine và 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. Trong các phức chất này, hệ liên hợp π được mở rộng bằng cách thay thế hợp phần salisilic bằng naphthalene đồng thời ảnh hưởng của các nhóm thế trên hợp phần phenylene đến tính chất quang của chúng cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất

Quy trình chung: Dung dịch gồm dẫn xuất của *o*-phenylenediamine (0,2 mmol) và 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (0,4 mmol) trong 10 mL ethanol được khuấy ở 70°C trong bình cầu. Sau 10 phút, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,24 mmol, 52,8 mg) được thêm vào bình phản ứng và đun hồi lưu ở 70°C. Sau 3 giờ, dừng phản ứng và làm nguội bình phản ứng đến nhiệt độ phòng rồi lọc và rửa bằng ethanol nóng cho đến khi nước rửa không màu thu được chất rắn màu vàng. Các sản phẩm được kí hiệu lần lượt là **ZnL1-ZnL5** (Hình 1) với hiệu suất từ 80-85%.

2.2. Phương tiện và thiết bị nghiên cứu

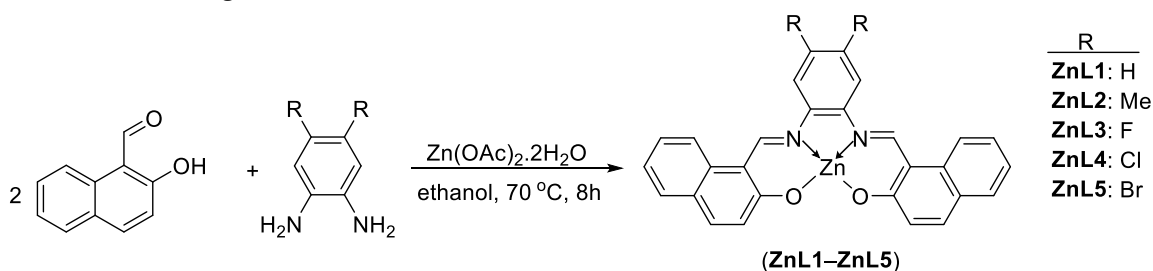
Phổ ESI-MS của các phức chất được đo trên máy LC-MSD-Trap-SL, phổ IR được ghi trên máy IMPACT 410 NICOLET trong vùng 4000÷400 cm^{-1} , mẫu đo ở dạng viên nén với KBr. Phổ ^1H

NMR của các phức chất được đo trên máy Bruker AVANCE (600 MHz), trong dung môi dimethyl sulfoxide- d_6 tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ UV-Vis được đo trên máy Biochrom S60 của Anh, phổ huỳnh quang được đo trên máy PerkinElmer FL 8500 tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp các phức chất

Theo [8], phức chất **ZnL1** được tổng hợp qua hai giai đoạn, đầu tiên tổng hợp *N,N*-bis(2-hydroxynaphthalidene)phenylene-1,2-diamine bằng phản ứng giữa phenylene-1,2-diamine với 2-hydroxy-1-naphthaldehyde sau đó tiến hành phản ứng của nó với ZnCl_2 thu được **ZnL1** với hiệu suất 88%. Trong nghiên cứu này, phức chất **ZnL1** và các phức chất mới **ZnL2-ZnL5** được tổng hợp trực tiếp bằng phản ứng 3 hợp phần hai giai đoạn từ dẫn xuất *o*-phenylenediamine, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde và zinc(II) acetate dihydrate. Trước tiên, phản ứng giữa các dẫn xuất *o*-phenylenediamine với 2-hydroxy-1-naphthaldehyde trong ethanol được thực hiện trong 10 phút ở 70°C. Sau đó, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được thêm vào hỗn hợp phản ứng và tiếp tục khuấy ở 70°C. Sau 3 giờ, kết tủa tách ra được lọc và rửa bằng ethanol cho đến khi dung dịch nước rửa không màu thu được các phức chất **ZnL1-ZnL5** tinh khiết với hiệu suất cao (80-85%) mà không cần trải qua quá trình tinh chế nào khác. Phản ứng tổng hợp các phức chất nghiên cứu được mô tả trong sơ đồ ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ phản ứng tổng hợp phức chất **ZnL1-ZnL5**.

ZnL1: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$. IR (KBr) (cm^{-1}): 3084 (v, C-H), 1604 (v, C=N), 1540, 1465 (v, C=C), 1357

(v, C-N), 1197 (v, C-O). ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 9.8 (s, 2H, CH=N), 8.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz,

2H, Ar-H), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H).

ZnL2: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$. **IR** (KBr) (cm^{-1}): 2958 (v, C-H), 1612 (v, C=N), 1523, 1462 (v, C=C), 1368 (v, C-N), 1162 (v, C-O). **^1H NMR** (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.78 (s, 2H, CH=N), 8.46 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (s, 2H, Ar-H), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H). **ESI-MS** $m/z = 498$ (100%) = $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn} = [\text{M}-2\text{CH}_3+3\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

ZnL3: $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$. **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3050 (v, C-H), 1602 (v, C=N), 1529, 1463 (v, C=C), 1366 (v, C-N), 1163 (v, C-O). **^1H NMR** (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.69 (s, 2H, CH=N), 8.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (m, 2H, Ar-H), 7.81 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (d, $^3J(\text{F,H}) = 6.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H). **ESI-MS:** $m/z = 551$ (90%) = $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn} = [\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{OH}]^-$.

ZnL4: $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$. **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3034 (v, C-H), 1608 (v, C=N), 1530, 1454 (v, C=C), 1353 (v, C-N), 1185 (v, C-O). **^1H NMR** (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.76 (s, 2H, CH=N), 8.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, Ar-H), 7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H). **ESI-MS:** $m/z = 413$ (60%) = $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn} = [\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}+2\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

ZnL5: $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$. **IR** (KBr) (cm^{-1}): 3060 (v, C-H), 1606 (v, C=N), 1538, 1485 (v, C=C), 1358 (v, C-N), 1191 (v, C-O). **^1H NMR** (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.75 (s, 2H, CH=N), 8.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, Ar-H), 7.82 (m, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H). **ESI-MS:** $m/z = 673$ (50%) = $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn} = [\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{OH}]^-$.

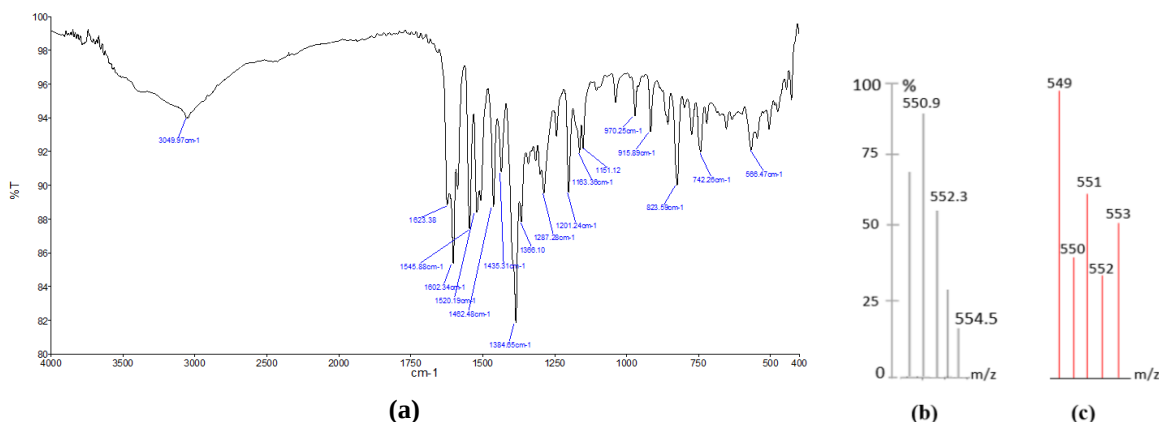
3.2. Nghiên cứu thành phần, cấu trúc các phức chất

Thành phần và cấu trúc của các phức chất được xác định bằng các phương pháp phổ hồng ngoại IR, phổ khối ESI-MS và phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ^1H NMR.

Trên phổ IR của các phức chất đã xuất hiện đầy đủ các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của các nhóm nguyên tử trong phân tử. Ở vùng 3400 cm^{-1} , trên phổ IR của các phức chất đều không xuất hiện các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH, cho thấy trong các phức chất nhóm OH đã bị deproton hóa. Các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm NH_2 ($3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) và liên kết $\text{C}=\text{O}$ của aldehyde (1700 cm^{-1}) cũng không xuất hiện trên phổ IR của các phức chất mà lại xuất hiện vân hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $\text{CH}=\text{N}$ ở tần số $1602\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$, điều này cho thấy đã có sự hình thành các base Schiff dạng salophen. Các vân hấp thụ ở $1353\text{-}1368\text{ cm}^{-1}$ và $1162\text{-}1197\text{ cm}^{-1}$ được quy kết tương ứng cho dao động hoá trị của liên kết C-N và C-O. Ngoài ra ở vùng tần số thấp, trên phổ IR của các phức chất còn xuất hiện các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của Zn-N, Zn-O chứng tỏ Zn đã liên kết với các base Schiff qua nguyên tử N và O.

Trên phổ ESI-MS của các phức chất xuất hiện cụm pic có cường độ mạnh (50-100%) ứng với mảnh ion phân tử $[\text{M} - 2\text{CH}_3 + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]^+$ (với **ZnL2**), $[\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}]^-$ (với **ZnL3** và **ZnL5**) hay $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_7\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]^+$ (với **ZnL4**). Điều này cho thấy các phức chất tạo thành là đơn nhân, tạo phức với tỉ lệ Zn(II) : phối tử là 1:1.

Để khẳng định sự quy kết cụm pic ion trên phổ ESI-MS của các phức chất, các cụm pic quy kết đều được so sánh với cụm pic tính toán sử dụng phần mềm Isotopeviewer. Hình 2 dẫn ra cụm pic ion $[\text{ZnL3} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}]^-$ xác định bằng thực nghiệm và tính toán làm ví dụ. Kết quả cho thấy, các cụm pic thực nghiệm và tính toán đều có sự phù hợp cả về số lượng pic, giá trị m/z và tỉ lệ cường độ các pic trong cụm. Điều này cho thấy, các cụm pic ion được quy kết là phù hợp.

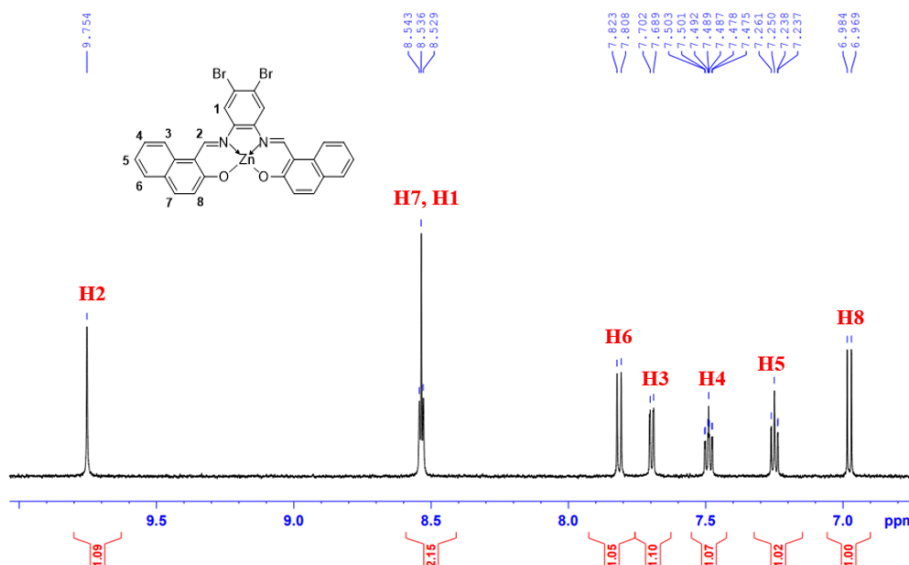


Hình 2. Phổ IR của **ZnL3** (a), cụm pic ion $[\text{ZnL3} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}]^-$ xác định bằng thực nghiệm (b) và tính toán (c).

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR của tất cả các phức chất được đo trong dung môi dimethyl sulfoxide- d_6 ở nhiệt độ phòng. Các tín hiệu proton được quy kết dựa vào độ chuyển dịch hoá học, cường độ vân phổ, hình dạng vân phổ thông qua tương tác spin-spin và tài liệu [8-11]. Hình 3 dẫn ra phổ ^1H NMR của phức chất **ZnL5** đã được quy kết làm ví dụ.

Trên phổ ^1H NMR của các phức chất đều xuất hiện đầy đủ các tín hiệu cộng hưởng đặc trưng cho các proton trong phân tử phức chất. Đặc biệt, trên phổ không quan sát thấy tín hiệu đặc trưng cho proton của nhóm NH_2 ở khoảng 4,36 ppm [10] và nhóm CHO ở khoảng 10,88 ppm [11], mà xuất hiện tín hiệu cộng hưởng dạng vân đơn của proton nhóm imine ($\text{CH}=\text{N}$) ở khoảng 9,71 ÷ 9,80 ppm. Hơn

nữa, trên phổ ^1H NMR của các phức chất đều không xuất hiện tín hiệu cộng hưởng có độ chuyển dịch hoá học ở khoảng 15,33 ppm ứng với tín hiệu nhóm OH của hợp phần naphthalene [9]. Điều này cho thấy, 1,2-phenylenediamine và các dẫn xuất đã ngưng tụ với 2-hydroxy-1-naphthaldehyde hình thành các base Schiff dạng salophen và sau đó bị de proton ở nhóm OH để phối trí khép vòng với Zn(II) qua nguyên tử O và N. Bên cạnh đó, tín hiệu cộng hưởng của proton H1 ở phức chất **ZnL3** có dạng vân đôi trong khi ở phức chất **ZnL2**, **ZnL4**, **ZnL5** có dạng vân đơn phù hợp với tương tác spin-spin của ^{19}F có $I = \frac{1}{2}$ ở vị trí bên cạnh. Ngoài ra, trên kết quả phổ cộng hưởng từ của tất cả các phức chất chỉ xuất hiện một bộ tín hiệu của các proton của hợp phần aldehyde điều này chứng tỏ các phức chất thu được có cấu trúc đối xứng.



Hình 3. Phổ ^1H NMR của phức chất **ZnL5**.

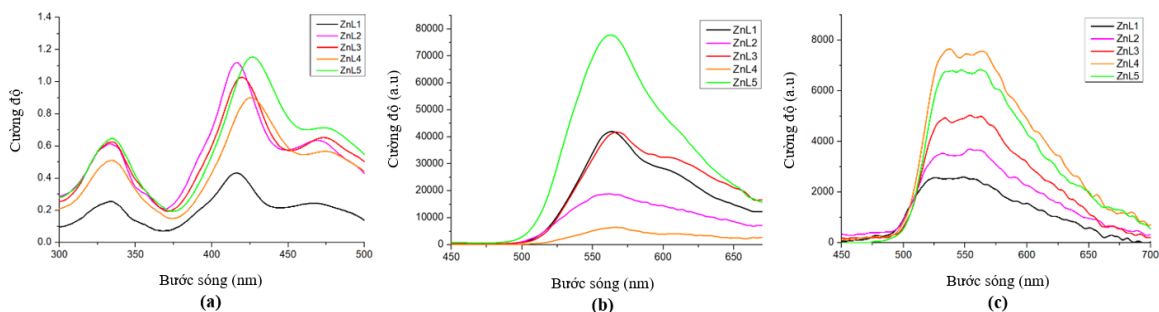
Từ dữ kiện phổ IR, ESI-MS và ^1H NMR cho thấy trong các phức chất Zn(II) đã tạo phức với phối tử salophen theo tỉ lệ 1 : 1, phối trí với các phối tử qua nguyên tử O của hợp phần naphthalene và nguyên tử N của nhóm imine với cấu trúc như được mô tả trong Hình 1.

3.3. Nghiên cứu phổ hấp thụ và phát xạ của các phức chất

Phổ hấp thụ electron của các phức chất được nghiên cứu ở nồng độ 10 μM trong dung môi dimethyl sulfoxide (DMSO) được trình bày trên Hình 4a, giá trị bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}) và hệ số hấp thụ phân tử ϵ được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả đo phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang của các phức chất.

Phức chất	Hấp thụ (dung môi DMSO, 10 μM)	Phát xạ (dung môi DMSO, 10 μM)		Chuyển dịch Stoke	Phát xạ (chất rắn)	
	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ 10 $^3/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Cường độ (a.u)		λ_{em} (nm)	Cường độ (a.u)
ZnL1	334 (25), 416 (43), 468 (24)	548	2596	7813	563	41978
ZnL2	334 (62), 416 (112), 469 (64)	554	3701	7463	562	18858
ZnL3	335 (63), 420 (103), 473 (65)	554	5037	7463	567	41775
ZnL4	334 (51), 426 (90), 476 (57)	537	7667	8547	566	6515
ZnL5	335 (65), 427 (116), 474 (71)	547	6833	7874	563	77691



Hình 4. Phổ UV-Vis của các phức chất (a), phổ huỳnh quang của các phức chất ở trạng thái rắn (b) và trong dung dịch (c).

Kết quả đo phổ huỳnh quang cho thấy, dưới bước sóng kích thích 420 nm, các phức chất Zn(II) dạng rắn phát quang tốt hơn dạng dung dịch. Các phức chất dạng rắn đều phát xạ với bước sóng cực đại ở khoảng 563 ÷ 567 nm, phát ra ánh sáng màu vàng đến cam, trong đó phức chất **ZnL5** có cường độ phát xạ cao nhất 77691 (au) và cao gần gấp 2 lần phức chất **ZnL1**, **ZnL3** và cao gấp hơn 12 lần so với phức chất **ZnL4**. Cường độ phát xạ giảm khi thay đổi nhóm thế trên hợp phần phenylene theo thứ tự $\text{Br} > \text{H} > \text{F} > \text{Me} > \text{Cl}$.

Trên phổ huỳnh quang của các dung dịch phức chất cho thấy khi thay đổi nhóm thế trên hợp phần phenylene, bước sóng phát xạ thay đổi không nhiều, ở khoảng 537 ÷ 554 nm, nhưng cường độ phát xạ thay đổi. Trong đó, các phức chất chứa nhóm thế hút electron **ZnL3**, **ZnL4**, **ZnL5** có cường độ phát xạ trên 5000 (au), lớn hơn cường độ phát xạ của phức chất không gắn nhóm thế **ZnL1** và phức chất gắn nhóm thế methyl **ZnL2**. Cường độ phát xạ của các phức chất ở dạng dung dịch thay đổi theo thứ tự nhóm thế $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F} > \text{Me} > \text{H}$. Kết quả bước đầu cho thấy, một số phức

chất Zn(II) phát quang tốt ở dạng rắn có thể tiếp tục được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu OLED.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 5 phức chất Zn(II)-salophen **ZnL1-ZnL5** chứa dẫn xuất của 1,2-phenylenediamine, trong đó có 4 phức chất mới chưa được công bố trong các tài liệu gồm **ZnL2-ZnL5**. Dựa vào các dữ kiện phổ IR, ESI-MS và ^1H NMR đã xác định được cấu trúc của các phức chất tổng hợp được. Trong các phức chất, Zn(II) tạo phức với các base Schiff dạng salophen theo tỉ lệ mol 1 : 1, phối trí khép vòng với các phối tử qua các nguyên tử O và N_{imine}. Kết quả đo phổ huỳnh quang cho thấy, các phức chất dạng rắn phát quang mạnh hơn so với dạng dung dịch. Khi thay đổi nhóm thế trên hợp phần phenylene, bước sóng phát xạ thay đổi không nhiều, nhưng cường độ phát xạ thay đổi theo thứ tự nhóm thế Br > H > F > Me > Cl (đối với dạng rắn) và Cl > Br > F > Me > H (đối với dạng dung dịch).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Bộ Giáo dục và Đào tạo, đề tài mã số B2023-SPH-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Magdalena Barwiolek, Dominika Jankowska, et al., (2021). New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition. *RSC Advances*, **11**, 24515-24525.

[2] M.S. More, S.B. Pawal, et al., (2017). Syntheses, structural characterization, luminescence and optical studies of Ni(II) and Zn(II) complexes containing salophen ligand. *Journal of Molecular Structure*, **1128**, 419-427.

[3] Alexey N. Gusev, Mikhail A. Kiskin, et al., (2021). Schiff Base Zinc(II) Complexes as Promising Emitters for Blue Organic Light-Emitting Diodes. *American Chemical Society*, **3(8)**, 3436-3444.

[4] Antonella Dalla Cort, Paolo De Bernardin, et al., (2010). Metal-salophen-based receptors for anions. *Chemical Society Reviews*, **39(10)**, 3863-3874.

[5] Sutapa Chakraborty, Paritosh Mondal, et al., (2017). Zinc(II)-salphen complexes bearing long alkoxy side arms: Synthesis, solvent dependent aggregation, and spacer group substituent effect on mesomorphism and photophysical property. *Journal of Molecular Liquids*, **246**, 290-301.

[6] Sébastien Richeter, Julius Rebek, (2004). Catalysis by a Synthetic Receptor Sealed at One End and Functionalized at the Other. *Journal of the American Chemical Society*, **126(50)**, 16280-16281.

[7] M Srinivas, N Sulochana, et al., (2020). New Zn(II) Complexes of Substituted bis(Salicylidene)phenyl-1,2-diamino Based Organic Ligands: Synthesis, Photoluminescence, Applications in Forensic Fingerprint and Dye Sensitized Solar Cells. *Asian Journal of Chemistry*, **32(4)**, 945-951.

[8] H.C. Sampath Kumar, B. Ramachandra Bhat, et al., (2010). Synthesis, characterization of N,N'-bis(2-hydroxynaphthalidene)phenylene-1,2-diamine with M(II) (M = Ni, Zn and Fe) Schiff-base complexes and their non-linear optical studies by z-scan technique. *Chemical Physics Letters*, **494**, 95-99.

[9] Zhou Di, Sun Changyan, et al., (2015). Research of a highly selective fluorescent chemosensor for aluminum(III) ions based on photoinduced electron transfer. *Journal of Molecular Structure*, **1079**, 315-320.

[10] Renata Lubczak and Jerzy Duliban, (2020). Derivatives of Phenylene-1,2-diamine as Modifiers for Unsaturated Polyester Resins. *Acta Chimica Slovenica*, **67(1)**, 221-234.

[11] Narayana Perumal Rajesh, Jabha Ananthi, et al., (2019). Investigations on single crystal growth and nonlinear optical studies of 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde. *Journal of Crystal Growth*, **511**, 25-32.