

سنتز و شناسایی و مطالعات تئوری تعدادی از کمپلکس های باز شیف مس (II)،

کبالت (II)، نیکل (II) و کادمیم (II) حاوی پی پرازین

مجید رضایی والا^{۱*}، مهدی بیات^۲، حسن کی پور^۲^۱ همدان - دانشگاه صنعتی همدان - گروه مهندسی شیمی^۲ همدان - دانشگاه بوعلی سینا - دانشکده شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۲۵

چکیده

هشت کمپلکس جدید بازشیف $[CoL^2](7)$, $[CuL^2](6)$, $[NiL^2](5)$ and $[CdL^1](4)$, $[CoL^1](3)$, $[CuL^1](2)$, $[NiL^1](1)$ ، (8) ، $[CdL^2]$ از طریق واکنش دو لیگاند بازشیف جدید و یونهای فلزی فوق با نسبتهای مولی برابر تهیه شده است. لیگاند H_2L^1 و H_2L^1 از واکنش N,N - (2-آمینواتیل) (۳-آمینوپروپیل) پی پرازین و ۲-هیدروکسی بنزالدهید یا ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید تهیه شده و با روش های تجزیه عنصری، IR و 1H - ^{13}C NMR شناسایی شده اند. همه کمپلکس ها با روشهای IR و تجزیه عنصری شناسایی شده اند. مطالعات تئوری یون کمپلکس های $[ML^2Cl]^+$, $[ML^1Cl]^+$ که M یون فلزی است با روش B3LYP و مجموعه پایه $6\text{-}31G^*$ برای اتم های کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین از LanL2DZ برای یون فلز مرکزی با استفاده از کی ورد GEN انجام شده است.

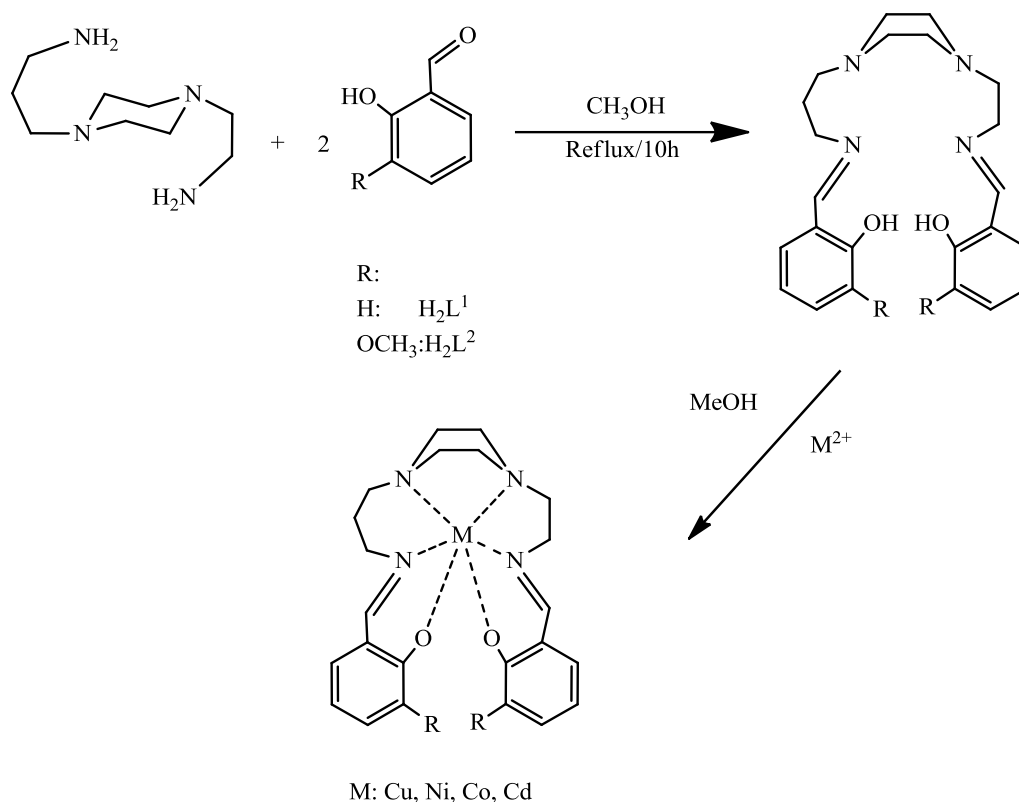
واژگان کلیدی: پی پرازین، لیگاند حلقه باز، کمپلکس بازشیف، مطالعات تئوری.

۱- مقدمه

به دلیل نقش مهم ترکیبات حلقوی و حلقه باز در زمینه های مختلف از جمله بیوشیمی معدنی، علم مواد، تجزیه، فرایندهای انتقال و جداسازی، هیدرومتالوژی، تشکیل ترکیباتی با خصوصیات غیرعادی، برهم کنش های فلز-فلز و غیره، این دسته از ترکیبات توجه زیادی را به خود معطوف ساخته اند [۱-۳]. سنتز و شناسایی کمپلکس های فلزی با لیگاندهای بزرگ حلقه یا حلقه باز هدف بسیاری از تحقیقات در سال های اخیر بوده است. علت بسیاری از این مطالعات، غالباً مربوط به بررسی جنبه های الکتروشیمی، ساختاری، سپینتیکی و ترمودینامیکی کمپلکس بزرگ حلقه می باشد [۴].

دلیل اهمیت بزرگ حلقه‌ها، پایداری ترمودینامیکی آن‌ها می باشد. لیگاندهای شاخه‌دار و خطی به سرعت تهیه شده و سرعت از دست دادن فلز در آن‌ها بیشتر است. ولی در بزرگ حلقه‌ها، سرعت فلزدارشدن نسبت به غیر حلقوی‌های مشابه کمتر و سرعت از دست دادن فلز نیز به نسبت کندتر است [۵]. پی‌پرازین ترکیبی آلی، شامل یک حلقه سیکلوهگزان با اتم‌های نیتروژن آلیفاتیک می باشد که به لحاظ وسعت کاربرد و اهمیت ویژه آن در صنایع مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته و مشتقات بسیار زیادی از آن تهیه شده است. پی‌پرازین دارای اثرات زیستی (ضد انگل) می باشد و طبقه گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی با خواص دارویی بسیار مهم را در بر می گیرد. همچنین در تولید پلاستیک‌ها، رزین‌ها، آفت‌کش‌ها و سایر مواد صنعتی کاربرد دارد. پی‌پرازین به‌عنوان آمین، با هالیدهای مناسب به راحتی تحت واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی قرار می گیرد. اتم‌های نیتروژن پی‌پرازین در نتیجه واکنش با اسید به سهولت پروتون‌دار شده و بنابراین انحلال‌پذیری بزرگ حلقه به شکل قابل توجهی تغییر می یابد [۹-۶]. پی‌پرازین یک پذیرنده خوب پیوند هیدروژنی می باشد که در کنار قابلیت تشکیل کمپلکس فلزی، آن را یک ترکیب مناسب در زمینه شیمی کمپلکس سوپرامولکولی می سازد [۱۰]. شواهد تجربی بیانگر این مطلب است که لیگاندهای پی‌پرازین زنجیره باز کوچک می توانند به شکل کمپلکس‌های فلزی یک، دو و یا حتی چند هسته‌ای وجود داشته باشند [۱۳-۱۱].

در کارهای قبلی سنتز N,N' - (۲-آمینواتیل) (۳-آمینوپروپیل) پی‌پرازین و کمپلکس های بزرگ حلقه و حلقه باز بازشیف با $Co(II)$ ، $Zn(II)$ ، $Ni(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Mn(II)$ ، $K(II)$ ، $Ca(II)$ و $Fe(II)$ گزارش شده است [۱۷-۱۴]. در یک سری دیگر از کارها سنتز و شناسایی ۱-۴ بیس (۲-فرمیل فنیل) پی‌پرازین و کمپلکس های بزرگ حلقوی و حلقه باز بازشیف با دی آمین های خطی در حضور یونهای فلزی $Co(II)$ ، $Zn(II)$ ، $Ni(II)$ ، $Cu(II)$ و $Fe(II)$ گزارش شده است [۲۱-۱۸]. در این کار، سنتز و شناسایی هشت کمپلکس جدید مس (II)، کبالت (II)، نیکل (II) و کادمیم (II) حاوی پی‌پرازین گزارش شده است (شما تیک ۱). ترکیب های حاصل با روشهای تجزیه عنصری، IR و طیف سنجی جرمی شناسایی شدند. مطالعات تئوری یون های کمپلکس مورد نظر با استفاده از روش B3LYP و مجموعه پایه $6-31G^*$ برای اتم های کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین از LanL2DZ برای یون فلز مرکزی با استفاده از کی ورد GEN انجام شده است. انجام شده است. همچنین پارامترهای ساختاری بهینه شده و فرکانسهای ارتعاشی یون های کمپلکس به وسیله روش های شیمی محاسباتی بررسی شده است.



شما تیک ۱- سنتز لیگاندهای باز شیف و کمپلکس های مربوطه حاوی پی پرازین

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

۲- هیدروکسی بنزالدهید و ۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید و نمکهای فلزی به صورت تجاری از شرکت های مرک و آلد ریچ بودند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. کلیه حلال ها و ترکیبات مورد استفاده به صورت تجاری تهیه گردیده اند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. ⁹N,N-(۲-آمینواتیل)(۳-آمینوپروپیل) پی پرازین براساس روش بیان شده در مجله تهیه شده است [۱۴].

۲-۲- وسایل و تجهیزات

طیف های IR موجود به وسیله دستگاه FT-IR مدل ۴۳۰۰ ساخت شرکت شیمادزو^۱ گرفته شده است. طیف های NMR دی آلدئید به وسیله دستگاه اسپکترومتر NMR(400 MHz) مدل بروکر و طیف کمپلکس ها به وسیله NMR(300 MHz) مدل Avance و FX 90 Q(90 Hz) ساخت کارخانه جنول^۲ گرفته شده است. طیف جرمی لیگاندها توسط دستگاه spectrometer QP-1100 EX Shimadzu GC-MS (EI) در ۷۰ الکترون ولت تعیین شده است. داده های هدایت

¹ . Shimadzo

² . Jeol

مولی در دمای 25°C با استفاده از دستگاه Hanna HI 8820 conductivity meter ثبت شده است. داده‌های تجزیه عنصری (C.H.N) لیگاندها و کمپلکس‌های سنتزی توسط پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است. نقاط ذوب در لوله‌های موئین سرباز با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب الکتروترمال مدل SMP3 تعیین شده است.

۳-۲- روش محاسباتی

تصویرهای ساختاری به وسیله برنامه GaussView 5.0.8 ایجاد شده است [۲۲] و همه محاسبات به وسیله برنامه ی Gaussian 09 صورت پذیرفته است. [۲۳] به علاوه، برای تهیه شکل‌ها از نرم افزار ChemBioDraw استفاده شده است [۲۴]. همه محاسبات در فاز محلول با در نظر گرفتن اثرات حلال (حلال اتانول) بر روی ساختار کمپلکس‌های مورد بررسی در این مطالعه با استفاده از روش (PCM) انجام شده است [۲۵]. مطالعات تئوری یون کمپلکس‌های $[\text{ML}^1\text{Cl}]^+$ ، $[\text{ML}^2\text{Cl}]^+$ که M یون فلزی است با روش B3LYP و مجموعه پایه $6-31\text{G}^*$ برای اتم‌های کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین از LanL2DZ برای یون فلز مرکزی با استفاده از کی ورد GEN استفاده شده است. همچنین فرکانس‌های ارتعاشی ترکیبات با استفاده از کلید واژه Freq مورد بررسی قرار گرفت و هیچ‌گونه فرکانس منفی برای ترکیبات مورد بررسی مشاهده نشد.

۴-۲- روش تهیه لیگاندهای بزرگ غیر حلقوی باز شیف

محلولی از ۲- هیدروکسی بنزآلدئید، (۰/۱۲۲ گرم، ۱ میلی‌مول) و ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزآلدئید (۰/۱۵۲ گرم، ۱ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر متانول، از داخل یک قیف جداکننده، به یک محلول از N,N' - بیس (۲- آمینواتیل) (۳- آمینوپروپیل) پی‌پرازین، (۰/۰۹۳۱۵ گرم، ۰/۵ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر متانول داغ اضافه شد (۲:۱) و محلول برای ۱۰ ساعت رفلکس شد. ترکیبات روغنی زرد رنگ بدست آمد همان لیگاندهای مورد نظر است. نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی IR، NMR و EI-Mass مورد بررسی قرار گرفت.

H_2L^1 : Anal. Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ (MW: 394): C, 70.0; H, 7.7; N, 14.2. Found: C, 70.2, H, 7.5, N, 14.3 %. Yield: (60%). IR (Nujol Mull, cm^{-1}): 1633 [ν (C=N)] (s), 1581, 1497 [ν (C=C) aromatic ring] (s) cm^{-1} . MS (EI): m/z: 394 [H_2L^1] $^+$. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) δH : 1.78 (s, 2H), 2.44 (b, 12H), 3.54 (t, 4H), 6.85-7.26 (m, 8H, aromatic ring), 8.24 (s, 2H, -C=N), 13.39 (b, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) δC : 27.26-58.6 (C-C, aliphatic), 116.49-131.68 (aromatic ring), 164.59, 165.19 (-C=N).

H_2L^2 : Anal. Calc. for $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ (MW: 454): C, 66.1; H, 7.5; N, 12.3. Found: C, 66.3, H, 7.3, N, 12.8%. Yield: (65%). IR (Nujol Mull, cm^{-1}): 1629 [ν (C=N)] (s); 1445, 1595 [ν (C=C)

aromatic ring] (s) cm^{-1} . MS (EI): m/z : 454 $[\text{H}_2\text{L}^2]^+$. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) δH : 1.69 (b, 2H), 2.48 (b, 8H), 3.76 (m, 14H), 6.72 (m, 6H, aromatic ring), 8.20 (s, 2H, $-\text{C}=\text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) δC : 26.35-57.23 (C-C, aliphatic), 113.42-152.03 (m, aromatic ring), 164.41, 164.95 ($-\text{C}=\text{N}$).

۵-۲- روش عمومی تهیه کمپلکس ها

مقدار ۰/۱۹۷ گرم (۰/۵ میلی مول) از لیگاند حلقه باز H_2L^1 و ۰/۲۲۷ گرم (۰/۵ میلی مول) از لیگاند حلقه باز H_2L^2 در ۵۰ میلی لیتر متانول برای مدت حدود نیم ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. مقدار اضافی تری اتیل آمین افزوده شد. سپس نمک فلزی مورد نظر (۰/۵ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر اتانول قطره قطره از یک قیف جداکننده در مدت ۱ ساعت به آنها اضافه شد (۱:۱) و سیستم برای حداقل ۶ ساعت توسط همزن مغناطیسی، رفلکس گردید. حجم حلال در زیر هود به نصف مقدار اولیه کاهش یافت و کمپلکس های مورد نظر صاف و با استونیتریل سرد شستشو داده شد و در خلاء خشک گردید (جدول ۴).

جدول ۴- شناسایی فیزیکی و تجزیه ای کمپلکس ها

Compound	Chemical Formula	Found (calc.)			Yield (%)	M.W
		%C	%H	%N		
[CuL ¹]	C ₂₃ H ₂₈ CuN ₄	60.48	6.38 (6.19)	12.43	75.0	457.84
	O ₂	(60.57)		(12.29)		
[NiL ¹]	C ₂₃ H ₂₈ NiN ₄	61.43	6.14 (6.26)	12.63	71.0	451.19
	O ₂	(61.23)		(12.42)		
[CoL ¹]	C ₂₃ H ₂₈ CoN ₄	61.08	6.45 (6.25)	12.30	70.0	451.43
	O ₂	(61.19)		(12.42)		
[CdL ¹]	C ₂₃ H ₂₈ CdN ₄	54.98	5.40 (5.59)	11.35	73.0	504.91
	O ₂	(54.71)		(11.10)		
[CuL ²]	C ₂₅ H ₃₂ CuN ₄	58.38	6.07 (6.25)	11.00	75.0	516.09
	O ₄	(58.18)		(10.86)		
[NiL ²]	C ₂₅ H ₃₂ NiN ₄	58.24	6.48 (6.31)	11.13	38.0	511.24
	O ₄	(58.73)		(10.96)		
[CoL ²]	C ₂₅ H ₃₂ CoN ₄	58.82	6.15 (6.31)	11.15	42.0	511.48
	O ₄	(58.78)		(10.95)		
[CdL ²]	C ₂₅ H ₃₂ CdN ₄	53.32	5.57 (5.71)	10.20	60.0	564.96
	O ₄	(53.15)		(9.92)		

۳- بحث و نتیجه گیری

همه کمپلکس ها (۸-۱) از واکنش لیگاندهای بازشیف H_2L^1 , H_2L^2 و یونهای فلزی Cu(II) , Co(II) , Ni(II) یا Cd(II) سنتز شده اند. این ترکیبات کاملاً در هوا پایدار هستند و می توانند در یک دسیکاتور برای مدتی طولانی نگهداری شوند. ترکیبات حاصل بوسیله روشهای IR و تجزیه عنصری در مورد همه ترکیبات و برای شناسایی لیگاندها از روشهای EI-MS و NMR هم استفاده شد.

واکنش تراکمی همه گروههای آمینی نوع اول با حذف نوارهای کششی N-H در ناحیه IR و حضور نوارهای کششی قوی $\text{C}=\text{N}$ در نواحی cm^{-1} ۱۶۳۳ و ۱۶۲۹ به ترتیب برای لیگاندهای بازشیف H_2L^1 و H_2L^2 تایید شد. طیف های IR کمپلکس ها یک نوار تیز در نواحی ۱۶۵۰-۱۶۱۹ cm^{-1} و نشان دهنده $\nu(\text{C}=\text{N})$ است، که به فرکانسهای بالاتر یا پایینتر نسبت به لیگاند

آزاد در ۱۶۲۸ و ۱۶۳۳ cm^{-1} است. این تایید کننده کثوردیناسیون ایمین به فلز است. بنابراین حذف ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{O}$ و $\text{N}-\text{H}$ در طیفهای لیگاندها که به ترتیب مربوط به آلدهید و آمین است، نشان دهنده تراکم بازشیف می باشد. مطالعات NMR لیگاندهای باز شیف کاملاً تایید کننده ساختار ترکیبات ایجاد شده است. طیف های ^1H NMR لیگاندها در حلال CDCl_3 با استفاده از TMS به عنوان استاندارد داخلی گرفته شده است. یک پیک یکتایی تیز در ۸/۲۴ ppm در لیگاند H_2L^1 و ۸/۲۰ ppm در لیگاند H_2L^2 مربوط به پروتونهای آرومتین است. پروتونهای آروماتیک چندتایی در نواحی ۶/۸۵-۷/۲۶ ppm در لیگاند H_2L^1 و ۶/۷۲ ppm در لیگاند H_2L^2 ظاهر شده اند. طیفهای ^{13}C NMR این لیگاندها نواحی مربوط به کربنهای آروماتیک را در ۱۱۶/۴۹-۱۳۱/۶۸ ppm برای H_2L^1 و ۱۱۳/۴۲-۱۵۲/۰۳ ppm برای H_2L^2 به تعداد شش پیک مشاهده شده است. کربن های ایمینی در ۱۶۴/۵۹ و ۱۶۵/۱۹ و ۱۶۴/۴۱ و ۱۶۴/۹۵ برای لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 ظاهر شده است. این داده ها تایید کننده تشکیل این لیگاندها می باشد. با توجه به خواص دینامیکی و انحلال کم کمپلکس ها ما موفق به دست آوردن طیف های NMR با کیفیت مناسب نشدیم.

تمامی محاسبات کامپیوتری انجام شده در این مطالعه با استفاده از نرم افزارهای Gaussian [۲۲] و GaussView 5.0.8 [۲۳] انجام شده است. از تابع هیبریدی B3LYP [۲۶ و ۲۷] که یکی از توابع تئوری چگال (DFT) و همچنین از مجموعه پایه 6-31G* برای اتم های کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین از LanL2DZ [۲۸-۳۰] برای فلز مرکزی با استفاده از کی ورد GEN برای انجام محاسبات کامپیوتری در این مطالعه استفاده شده است. بهینه سازی ساختار و بررسی فرکانس های ارتعاشی (IR) در ترکیبات مورد مطالعه در حلال اتانول انجام شد. همچنین اثرات حلال بر روی ساختار کمپلکس های مورد بررسی در این مطالعه با استفاده از روش (PCM) [۲۵] صورت پذیرفت. شکاف انرژی بین اربیتالهای HOMO و LUMO یا E_{GAP} ، سختی (η) و نرمی (σ) ترکیبات مورد مطالعه به ترتیب با استفاده از معادلات ۱-۵ محاسبه شد.

$$(1) \quad E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

$$(2) \quad I = -E_{\text{HOMO}}$$

$$(3) \quad A = -E_{\text{LUMO}}$$

$$(4) \quad \eta = \frac{I - A}{2}$$

$$(5) \quad \sigma = \frac{1}{\eta}$$

همچنین برای بررسی سازگاری و فاکتور سازگاری میانگین بین مقادیر تئوری و تجربی ارتعاشات $\text{C}=\text{N}$ حاصله، از معادلات ۶ و ۷ استفاده شد.

$$\lambda_N = \frac{U_{Experimental}}{U_{Calculated}} \quad (6)$$

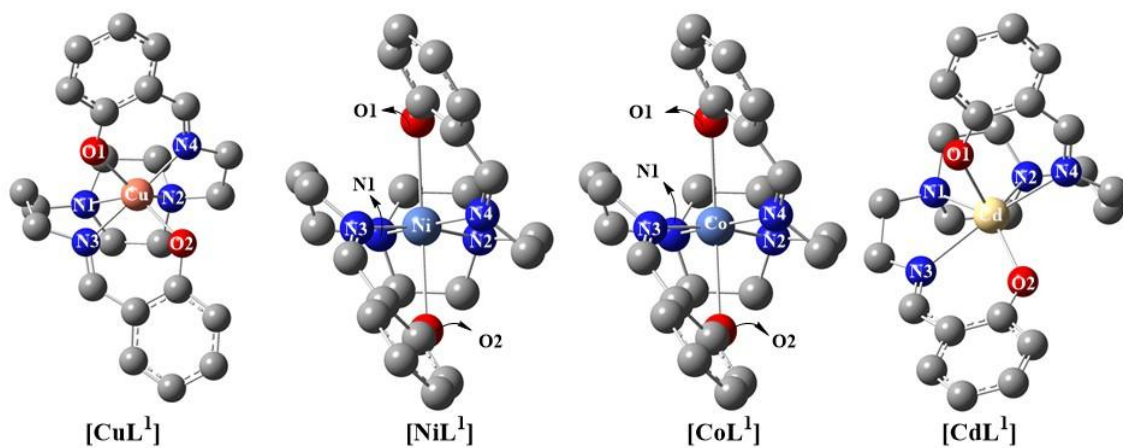
$$\lambda_{Average} = \frac{\sum \lambda_N}{N} \quad (7)$$

۳-۱- بهینه سازی ساختار و بررسی فرکانس های ارتعاشی در ترکیبات مورد مطالعه

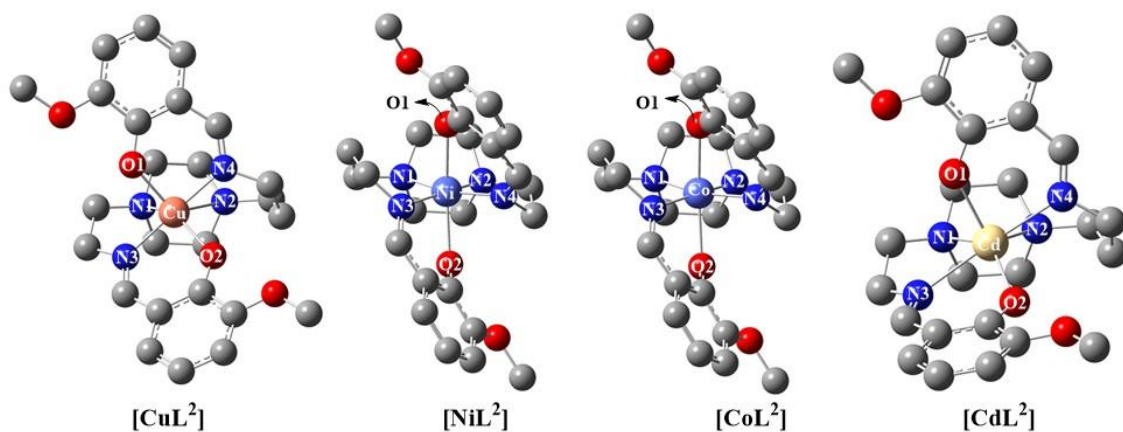
بهینه سازی ساختار کمپلکس های مورد مطالعه با استفاده از روش B3LYP و همچنین مجموعه پایه *6-31G برای اتم های کربن، نیتروژن و اکسیژن و LanL2DZ [۳۰ و ۳۱] برای فلز مرکزی توسط کی ورد GEN انجام شد. داده های ساختاری مربوطه در جدول ۲ و همچنین ساختار بهینه شده کمپلکس های $[ML^1]$ و $[ML^2]$ به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ آورده شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده داده های طول پیوند فلز-نیتروژن و (M-N) و همچنین فلز اکسیژن (M-O) برای دو کمپلکس $[ML^1]$ و $[ML^2]$ بسیار مشابه بوده به طوریکه بیشترین میزان طول پیوند فلز-نیتروژن و فلز-اکسیژن برای این کمپلکس ها به ترتیب مربوط به کمپلکس $[CuL^1]$ و $[NiL^1]$ می باشد. همچنین داده های حاصل از زوایای پیوندی نشان داد که تغییر لیگاند در حضور یک اتم فلزی یکسان باعث تغییر بسیار ناچیزی در میزان زاویه پیوندی می گردد و بیشترین زاویه های پیوندی N-M-N و N-M-O در این ترکیبات مربوط به کمپلکس های $[NiL^1]$ و $[CdL^1]$ با مقادیر $167/7^\circ$ و $142/4^\circ$ می باشند.

جدول ۱- داده های ساختاری طول پیوند و زاویه پیوند کمپلکس های $[ML^1]$ و $[ML^2]$ با استفاده از روش B3LYP در حلال اتانول.

	$[CuL^1]$	$[NiL^1]$	$[CoL^1]$	$[CdL^1]$	$[CuL^2]$	$[NiL^2]$	$[CoL^2]$	$[CdL^2]$
Bond Lengths (Å)								
M-N1	3.330	1.964	2.018	2.758	3.304	1.966	2.019	2.657
M-N3	2.445	1.961	2.013	2.483	2.248	1.962	2.013	2.480
M-N3	2.024	1.948	1.994	2.372	2.022	1.947	1.992	2.366
M-N4	2.445	1.926	1.976	2.417	2.008	1.929	1.976	2.410
M-O1	2.043	2.616	2.267	2.243	2.047	2.584	2.262	2.244
M-O2	2.002	2.558	2.263	2.253	2.004	2.572	2.255	2.257
Bond Angles ($^\circ$)								
N1-M-N2	50.7	76.5	74.8	58.1	51.13	76.5	74.7	59.5
N1-M-N3	65.0	95.3	94.2	73.0	65.2	95.2	94.2	74.7
N1-M-N4	112.7	161.3	158.2	121.1	113.7	161.2	158.2	122.2
N1-M-O1	122.1	98.7	97.8	110.6	121.6	98.8	97.8	113.5
N1-M-O2	101.5	98.7	95.0	126.3	101.4	99.5	95.2	122.2
N2-M-N3	103.3	167.7	167.1	123.6	104.0	167.9	167.0	126.0
N2-M-N4	75.3	85.5	84.2	71.7	75.8	85.5	84.2	71.5
N2-M-O1	91.3	90.7	90.2	90.2	91.0	90.9	90.4	91.9
N2-M-O2	135.6	103.5	100.0	142.4	135.3	104.1	99.9	138.5
N3-M-N4	177.5	103.2	107.3	164.6	178.4	103.5	107.4	162.1
N3-M-O1	90.6	81.5	84.7	81.7	90.0	81.6	84.3	80.9
N3-M-O2	89.5	86.6	87.3	88.4	85.6	85.8	87.6	88.8
N4-M-O1	91.5	86.6	87.9	97.4	91.0	86.7	90.4	95.7
N4-M-O2	90.1	80.2	82.8	78.2	135.3	79.4	99.9	77.2
O1-M-O2	131.4	159.7	165.3	115.9	131.96	158.6	165.1	118.0



شکل ۱- ساختار بهینه شده همراه با لیبل اتم های کوئوردینه شده به فلز مرکزی برای کمپکس $[ML^1]$ با استفاده از روش B3LYP (هیدروژن ها برای وضوح بیشتر حذف شده است).



شکل ۲- ساختار بهینه شده همراه با لیبل اتم های کوئوردینه شده به فلز مرکزی برای کمپکس $[ML^2]$ با استفاده از روش B3LYP (هیدروژن ها برای وضوح بیشتر حذف شده است).

طیف سنجی مادون قرمز، یکی از روش های بسیار مهم برای بررسی ساختارهای مولکولی است. فرکانس های ارتعاشی را می توان به طور تجربی و همچنین با استفاده از روش های شیمی محاسباتی محاسبه کرد. فرکانس های ارتعاشی (طیف IR) کمپلکس های مورد بررسی در این مطالعه با استفاده از روش B3LYP دست آمده است. تجزیه و تحلیل فرکانس ارتعاشی این ترکیبات نشان می دهد که هیچ فرکانسهای موهومی برای کمپلکس های ذکر شده وجود ندارد. برخی از این فرکانس های در جدول ۲ آورده شده است. فرکانس های موجود در جدول ۲، فرکانس هم آهنگ (هارمونیک) می باشد. برای بررسی میزان سازگاری بین فرکانس های ارتعاشی محاسباتی و تجربی، فاکتور سازگاری میانگین با استفاده از معادلات ۶ و ۷ مورد محاسبه قرار گرفت. در این محاسبات در صورتیکه مقدار، فاکتور سازگاری میانگین برابر با ۱ باشد نزدیکی بسیار خوبی بین داده های محاسباتی و تجربی وجود خواهد داشت. این پارامتر برای فرکانس ارتعاشی $C=N$ در کمپلکس های $[ML^1]$ و $[ML^2]$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقادیر فاکتور سازگاری میانگین برای این ترکیبات به ترتیب 0.97657 و 0.97657 می

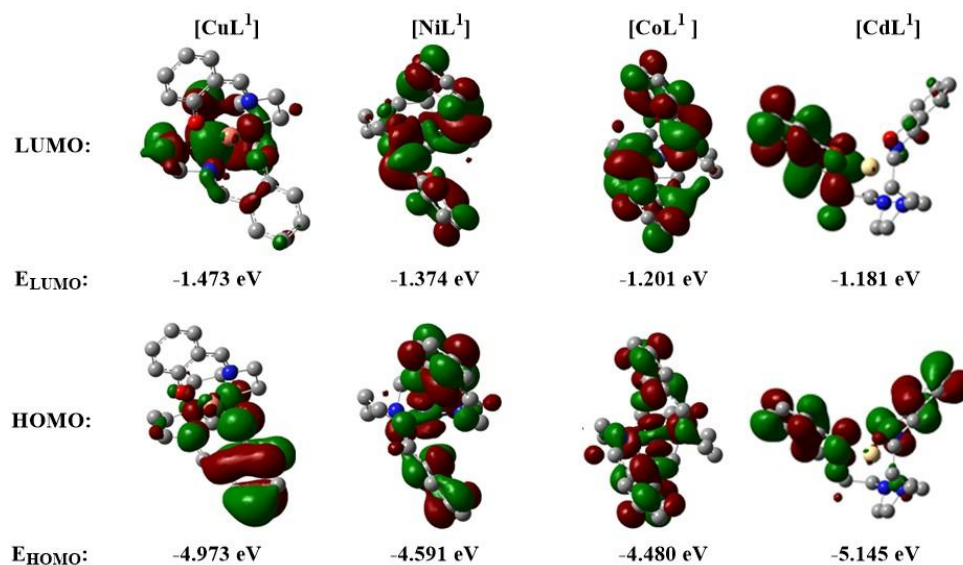
باشد. بر این اساس می توان گفت که نزدیکی بسیار خوبی بین فرکانس های ارتعاشی $C=N$ به صورت محاسباتی و تجربی برای کمپلکس های فوق وجود دارد.

جدول ۲- ارتعاشات هم آهنگ (هارمونیک) (cm^{-1}) کمپلکس های مورد بررسی در این مطالعه با استفاده از روش B3LYP

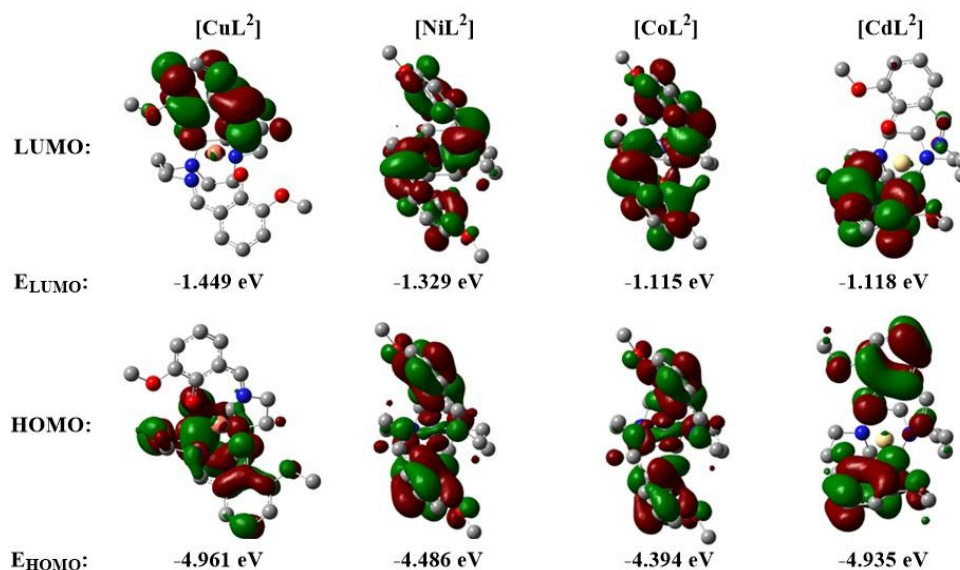
	vc-H (Aromatic)	vc-H (Aliphatic)	vc=N	vc=C	vm-N	vm-Cl
[CuL ¹]	3227 – 3180	3151 - 2902	1661	1491	594	401
[NiL ¹]	3217 – 3166	3149 - 3038	1668	1492	511	400
[CoL ¹]	3219 – 3169	3168 - 3021	1661	1490	526	401
[CdL ¹]	3221 – 3172	3142 - 2965	1667	1490	578	427
[CuL ²]	3236 – 3189	3182 - 2901	1660	1480	552	386
[NiL ²]	3225 – 3207	3195 - 3032	1667	1478	594	396
[CoL ²]	3229 – 3200	3195 - 3018	1660	1470	609	403
[CdL ²]	3233 – 3180	3177 - 2977	1666	1480	539	410

۲-۳- تجزیه و تحلیل اوربیتال مولکولی مرزی در کمپلکس های [ML¹] و [ML²]

اوربیتال مولکولی مرزی (FMO) شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMOs) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMOs) بوده و این اوربیتالها نقش مهمی در خواص شیمیایی مولکول بازی کند. دیاگرام اربیتالهای مولکولی HOMO و LUMO به همراه انرژی های مربوطه برای کمپلکس های مورد بررسی به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ آورده شده است.



شکل ۳- دیاگرام و انرژی اربیتال مولکولی مرزی کمپکس های [ML¹] با استفاده از روش B3LYP



شکل ۴- دیاگرام و انرژی اربیتال مولکولی مرزی کمپلکس های $[ML^2]$ با استفاده از روش B3LYP

بر اساس این شکل ها چگالی ابر الکترونی در اربیتال مولکولی HOMO عمدتاً بر روی لیگاند متمرکز شده است. نقش مهمی را در تعیین واکنش پذیری شیمیایی در مولکولها بازی می کند. به طوریکه تعداد زیادی از پارامترهای FMO شیمی کوانتومی که در ارتباط با واکنش پذیری ترکیبات شیمیایی از قبیل شکاف انرژی بین اربیتالهای HOMO و LUMO یا E_{GAP} ، سختی (η) و نرمی (σ) ترکیبات با استفاده از آن به دست می آید. تعدادی از این پارامترها برای کمپلکس های مورد بررسی در این مطالعه محاسبه شده و در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- پارامترهای شیمی کوانتومی برای کمپلکس های $[ML^1]$ و $[ML^2]$

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{GAP} (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)
For $[ML^1]$ type complexes					
[CuL ¹]	-4.973	-1.473	3.500	1.750	0.571
[NiL ¹]	-4.591	-1.374	3.217	1.609	0.622
[CoL ¹]	-4.480	-1.201	3.279	1.640	0.610
[CdL ¹]	-5.145	-1.181	3.964	1.982	0.505
For $[ML^2]$ type complexes					
[CuL ¹]	-4.961	-1.449	3.512	1.756	0.569
[NiL ¹]	-4.486	-1.329	3.157	1.579	0.633
[CoL ¹]	-4.394	-1.115	3.279	1.640	0.610
[CdL ¹]	-4.935	-1.118	3.817	1.909	0.524

اساساً مقدار E_{HOMO} رابطه مستقیمی با توانایی الکترون دهنده گی مولکول و مقادیر بالای E_{HOMO} نشان دهنده تمایل زیاد مولکول مربوطه به دهنده گی الکترون به مولکول پذیرنده می باشد [۳۱]. در صورتیکه مقدار E_{HOMO} را به عنوان یکی از اصلی ترین پارامترهای موثر در واکنش پذیری ترکیبات در نظر بگیریم در آن صورت کمپلکس های بالا را بر اساس واکنش پذیری به صورت زیر می توان رتبه بندی کرد.



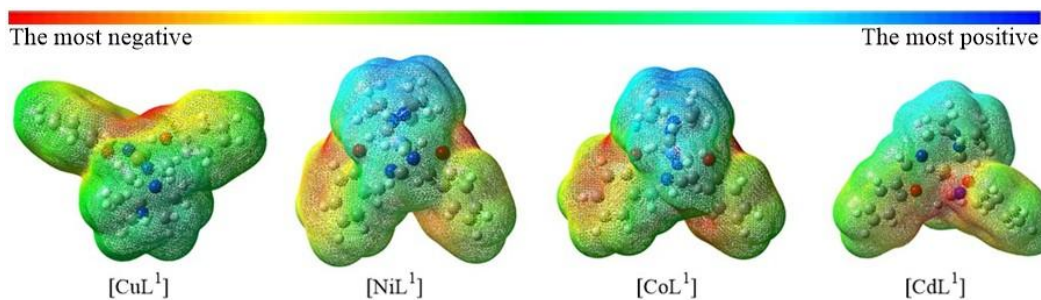
همچنین دو پارامتر سختی (η) و نرمی (σ) ترکیبات نیز از عوامل مهمی هستند که در واکنش پذیری آنها می توانند موثر باشند. تمایل واکنش پذیری یک کمپلکس به سمت یک مولکول مطلوب را می توان با استفاده از تقریب HSAB (اسید و باز نرم و سخت) مورد بررسی قرار داد. همچنین این نکته واضح است که میزان واکنش پذیری ترکیبات با افزایش خصلت نرمی در آنها و همینطور کاهش سختی آنها افزایش می باید. در نتیجه بر اساس پارامتر نرمی (σ) می توان واکنش پذیری کمپلکس های بالا را به صورت زیر رتبه بندی کرد:



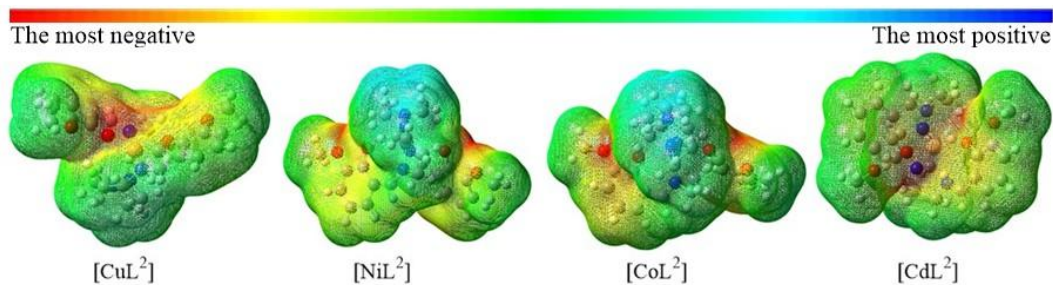
بر این اساس داده های حاصل از E_{HOMO} و خصلت نرمی کمپلکس ها می توان نتیجه گیری کرد که کمپلکس های Ni و Cd به ترتیب به عنوان واکنش پذیرترین و واکنش ناپذیرترین ترکیبات در این مطالعه می باشد.

۳-۳- نقشه پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی (MEP)

MEP یا نقشه پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی د ارتباط با چگالی الکترونی مولکولی بوده و این پارامتر برای درک بهتر محل های فعال در واکنش های الکترون دوست و همچنین هسته دوست مفید می باشد [۳۲]. برای پیش بینی محل های مناسب در کمپلکس های مورد بررسی در این مطالعه که امکان حملات هسته دوستی در آنها بیشتر است محاسبات MEP در سطح B3LYP انجام شده و نتایج حاصله برای کمپلکس های $[ML^1]$ و $[ML^2]$ به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شد.



شکل ۵- نقشه MEP برای کمپلکس های $[ML^1]$ با استفاده از روش B3LYP.



شکل ۶- نقشه MEP برای کمپلکس های $[ML^2]$ با استفاده از روش B3LYP.

مقادیر پتانسیل الکترواستاتیک در نقشه MEP با رنگ های مختلف از قبیل رنگ قرمز، آبی و سبز نشان داده می شوند و این رنگ ها به ترتیب نشان دهنده منفی ترین منطقه، مثبت ترین منطقه و منطقه صفر پتانسیل الکترواستاتیک می باشند [۳۳]. مناطق قرمز و زرد در نقشه MEP مربوط محل فعال برای واکنش الکترون دوستی و منطقه آبی در نقشه MEP به عنوان محل فعال برای واکنش هسته دوستی می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پروژه سنتز و شناسایی دو لیگاند باز شیف جدید و تعدادی از کمپلکس های آن با فلزات Ni(II), Cu(II), Co(II) و Cd(II) گزارش شده است. کمپلکس های حاصله با استفاده از تکنیک های IR و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. بهینه سازی ساختار ترکیبات مورد مطالعه با استفاده از روش B3LYP و همچنین مجموعه پایه *6-31G برای اتم های کربن، نیتروژن و اکسیژن LanL2DZ برای فلز مرکزی توسط کی ورد GEN انجام شد. تجزیه و تحلیل فرکانس ارتعاشی این ترکیبات با روش های محاسباتی مشابهی انجام شد و داده ها هیچ فرکانسهای موهومی برای کمپلکس های ذکر شده نشان نداد. همچنین اوربیتال مولکولی مرزی، نقشه پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی برای این کمپلکس ها مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس داده های حاصل از E_{HOMO} و خصلت نرمی کمپلکس ها می توان نتیجه گیری کرد که کمپلکس های Ni و Cd به ترتیب به عنوان واکنش پذیرترین و واکنش ناپذیرترین ترکیبات در این مطالعه می باشد.

۵- مراجع

- [1] M. Rezaeivala and H. Keypour, *Coord. Chem. Rev.*, **280** (2014) 203.
- [2] N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **3** (1968) 3.
- [3] A. E. Martell, J. Perutka, and D. Kong, *Coord. Chem. Rev.*, **216-217** (2001) 55.
- [4] L. F. Lindoy, "The chemistry of macrocyclic ligand complexes" Cambridge University Press, (1989).
- [5] R. Rella, A. Serra, A. Siciliano, A. Tapore, L. Valli and A. Zacco, *Supramolecular Science*, **4** (3-4) (1997) 461.
- [6] K. Rissanen, J. Breitenbach and J. Huuskonen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1265.
- [7] J. Huuskonen, J. Schulz and K. Rissanen, *Liebigs Annalen.*, (1995) 1515.
- [8] S. Loukiala, J. Ratilainen, J. Valkonen and K. Rissanen, *Acta Chem. Scand.*, **51** (1997) 1162.
- [9] K. Airola, J. Ratilainen, T. Nyrönen and K. Rissanen, *Inorg. Chim. Acta*, **277** (1998) 55.
- [10] R. D. Hancock, A. Evers, M. P. Ngwenya, and P. W. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987)1129.

- [11] J. G. Gibson and E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 989.
- [12] G. D. Fallon and M. S. Murray, B. Spethmann, J. K. Yandell, J. H. Hodgkin and B. C. Loft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1561.
- [13] F. Moise, W. T. Pennington, G. H. Robinson, and S. A. Sangokoya, *Acta Crystallogr*, **C46** (1990) 1110.
- [14] H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia and P. Perez-Lourido, *Polyhedron*, **27** (2008) 3172.
- [15] H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia, S. Salehzadeh, P. Perez-Lourido and H. Khavasi, *Polyhedron* **28** (2009) 3533.
- [16] H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia, S. Salehzadeh, P. Perez-Lourido and A. H. Mahmoudkhani, *Polyhedron* **28** (2009) 3415.
- [17] H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia, P. Perez-Lourido and H. Khavasi, *Polyhedron*, **28** (2009) 3755.
- [18] H. Keypour, N. Rahpeyma, P. Arzhangi, M. Rezaeivala, Y. Elerman, O. Buyukgungor and L. Valencia, *Polyhedron* **29** (2010) 1144.
- [19] H. Keypour, P. Arzhangi, N. Rahpeyma, M. Rezaeivala, Y. Elerman, O. Buyukgungor, L. Valencia and H.R. Khavasi, *J. Mol. Struct.*, **977** (2010) 6.
- [20] H. Keypour, P. Arzhangi, N. Rahpeyma, M. Rezaeivala, Y. Elerman and H. R. Khavasi, *Inorg. Chim. Acta*, **367** (2011) 9.
- [21] H. Keypour, N. Rahpeyma, M. Rezaeivala, P. Arzhangi, M. Bayat, L. Valencia, Y. Elerman and O. Buyukgungor, *Polyhedron* **51** (2013) 117.
- [22] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, **2009**.
- [23] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin,

K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[24] PerkinElmer, ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015), CambridgeSoft Waltham, MA, USA, 2012.

[25] M. W. Wong, M. J. Rrish and K. B. Wieberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 4776.

[26] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648.

[27] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.

[28] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, **22** (2001) 976.

[29] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 299.

[30] W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 284.

[31] N. S. Gill, R. H. Nutall and D. E. Scaife, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18** (1961) 79.

[32] K. Sayın and D. Karakas, *Corros. Sci.*, **77** (2013) 37.

[33] A. Najiya, C. Yohannan Panicker, M. Sapnakumari, B. Narayana, B. K. Sarojini and C. Van Alsenoy, *Spectrochim. Acta A.*, **133** (2014) 526.