



## بررسی ساختار و قدرت پیوند فلز-لیگاند کمپلکس بیس ( $\alpha$ -سیانودی بنزوئیل متانوات) مس (II)

فرزاد گندمی

گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۵/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۶/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۷/۱۳

### چکیده

با استفاده از محاسبات نظری مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT)، پارامترهای ساختاری و قدرت پیوند فلز-لیگاند مربوط به کمپلکس بیس آلفا سیانو دی بنزوئیل متانوات مس  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  مطالعه شد و جهت بررسی بیشتر با کمپلکس های مشابه آن یعنی آلفا سیانو استیل استونوات مس  $\text{Cu}(\text{CNacac})_2$  و بیس آلفا سیانو بنزوئیل استونوات مس  $\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$  مورد قیاس قرار گرفت. مطابق با نتایج حاصل از محاسبات، این کمپلکس دارای حالت های پایدار با تقارن های متفاوت می باشد که با بهره گیری از برنامه های شیمی محاسباتی Chem bio office 14 Gaussian 09, Gauss view 05, AIM2000 بررسی و با دیگر مقالات مرتبط با این زمینه مقایسه شد. طبق مطالعات صورت گرفته در سطح محاسباتی B3LYP/6-311G(d) همبستگی خوبی بین محاسبات با مشاهدات تجربی مادون قرمز وجود دارد. حضور گروه های فیل در موقعیت  $\beta$  موجب افزایش قدرت پیوند Cu-O شده است.

واژه های کلیدی: بیس آلفا سیانو دی بنزوئیل متانوات مس، نظریه تابعی چگالی، بیس آلفا سیانو بنزوئیل استونوات مس، فرکانس های ارتعاشی.

### ۱. مقدمه

$\beta$ -دی کتون ها دارای خواص منحصر به فردی هستند که در علوم و صنعت حائز اهمیت می باشند. وجود دو گروه کربونیل در  $\beta$ -دی کتون ها، عامل مهمی جهت استفاده از آن ها به عنوان سوپسترا برای کاتالیست های همگن، غیرهمگن و کاتالیست های بسپارش است [۱-۲]. خاصیت کمپلکس دهنده گی  $\beta$ -دی کتون ها باعث شده است تا از آن ها برای تعیین غلظت آلودگی هوا و حفاظت محیط زیست استفاده شود [۳-۴]. از آن ها همچنین به عنوان داروهایی برای درمان ریه، سرطان و دیابت استفاده می شود [۵-۶]. مطالعات فراوانی بر روی  $\beta$ -دی کتون های فلزی انجام شده است و شیمی آن ها برای بیشتر فلزات مورد بررسی قرار گرفته است. کمپلکس های  $\beta$ -دی کتون ها دارای خاصیت بالای لومینسانس هستند [۷-۸]. از این ترکیبات به عنوان کاتالیزگر و مواد افزایشی به سوخت نیز استفاده می شود [۹]. به دلیل پایداری آن ها تحت شرایط متعارف و

\*عهده دار مکاتبات: فرزاد گندمی

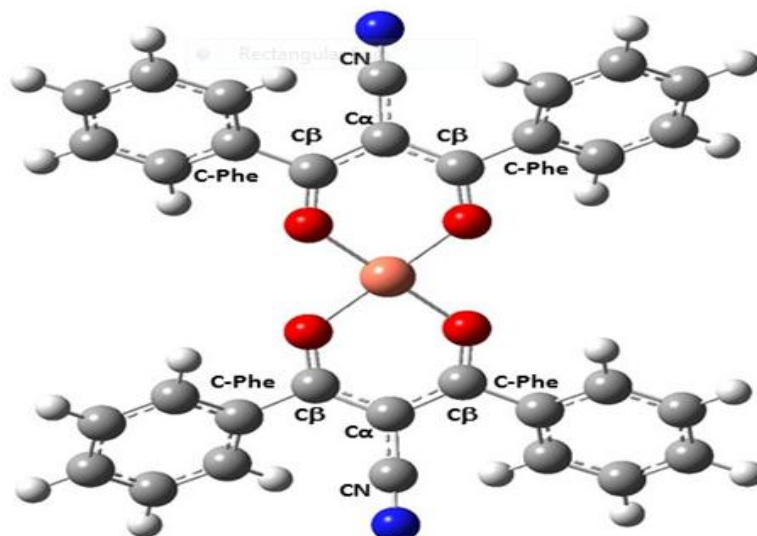
نشانی: مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه شیمی

پست الکترونیک: E-mail: farzad.gandomi@gmail.com

تلفن: ۰۹۱۵۱۰۲۲۶۸۶

فراریت بالا برای نهش فلزات به کار می روند [۱۰]. این مواد در کروماتوگرافی گاز - مایع [۱۱] و همچنین به عنوان ماده مؤثر برای افزایش قدرت تفکیک طیف NMR [۹] در تکنولوژی لیزر [۹]، در صنعت پلیمری و نیز جهت تهیه کاتالیزگرهای حمایتی به عنوان پیش ماده برای کاتالیزگرهای ناهمگن به کار رفته‌اند [۱۲-۱۳]. نظریه ی تابعی چگالی (DFT) یک روش نسبتاً جدید در محاسبات شیمی کوانتومی محسوب می گردد و به صورت ابزاری کارآمد و قدرتمند برای پیش بینی خواص مولکولی مختلفی از جمله ساختار مولکولی، فرکانس های ارتعاشی و شدت نوار های رامان و مادون قرمز مورد استفاده قرار گرفته است. روش های استفاده شده در پیش بینی خواص مولکولی می تواند ما را در گزینش یک روش مناسب با دقت بالا هدایت کند.

اهمیت تغییرات طول پیوند Cu-O (فلز-لیگاند) در سال های اخیر بستر مناسبی را برای جذب مقالات تحقیقاتی طیف سنجی در این زمینه فراهم نموده است، چنانکه با جایگزینی استخلاف های گوناگون و بررسی تاثیر آنها بر طول پیوند، زوایای دووجهی، سه وجهی و تغییرات فرکانس های ارتعاشی به ویژه فرکانس کششی متقارن و نامتقارن Cu-O یک شاخه ی مهم از طیف سنجی را بوجود آورده است. در این مقاله نیز با جایگزینی حلقه ی فنیل بجای استخلاف متیل در آلفا سیانو استیل استونات مس، همچنین ساختار و انرژی های نسبی ایزومرهای سیس و ترانس بررسی و تغییرات آن با سایر مقالات مرتبط با این کار به رشته ی تحریر در آمده است. عدم وجود فرکانس منفی در این کمپلکس نیز پایداری ساختارهای پیشنهادی را تصدیق می نماید.



شکل ۱. ساختار هندسی بهینه شده ی کمپلکس  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$ .

## ۲. روشهای محاسباتی

محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۴] در سطح B3LYP [۱۵، ۱۶] با تابع پایه \*6-311G انجام شده است. از نرم افزار AIM 2000 [۱۷] نیز جهت بررسی قدرت پیوند فلز-لیگاند استفاده شده است.

### ۳. بحث و بررسی نتایج

برای ترکیب  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$ ، هفت تقارن پایدار از نقطه نظر تئوری به دست آمد، که از میان آن ها تقارن  $C_i$ ، پایدارترین می باشد. تغییرات انرژی نسبی بین تقارن های مختلف کمپلکس مذکور در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. انرژی های نسبی تقارن های پایدار  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  بر حسب  $(\text{Kcal.mol}^{-1})$ .

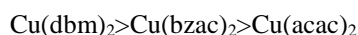
Symmetry	$D_{2h}$	$D_2$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$C_i$	$C_2$	$C_s$
$\Delta E$	12.5	1.6	2.2	1.0	0.0	2.2	2.2

پایدارترین ساختار مولکولی بهینه شده  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  در شکل ۱ نمایش داده شده است. به جهت بررسی بیشتر اثرات استخلاف، کمپلکس  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  با کمپلکس های  $\text{Cu}(\text{CNacac})_2$  و  $\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$  مقایسه شده است. پارامترهای هندسی بهینه شده این کمپلکس ها به همراه نتایج حاصل از محاسبات AIM در جدول ۲ نمایش داده شده است. اثرات گروه های فنیل بر روی پارامترهای هندسی حلقه ی کیلیتی و طول پیوند فلز - اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به جدول ۲، مشخص می شود که در اثر جانشینی استخلاف فنیل در موقعیت بتا کمپلکس های مذکور، طول پیوند Cu-O کاهش، اما طول های C=C و O=C افزایش می یابد. این تغییر طول در توافق با افزایش قدرت پیوند فلز-لیگاند در اثر وجود استخلاف فنیل در موقعیت بتا می باشد که این گروه باعث افزایش رزونانس در حلقه کیلیت و به تبع آن کاهش طول Cu-O می شود. افزایش قدرت فلز-لیگاند در توافق با مقادیر حاصله از نتایج AIM است که در آن مقدار چگالی و لاپلاسی آن در  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  نسبت به ترکیبات مشابه افزایش یافته است. (جدول ۲ را ببینید)

از آنجا که نتایج طیف سنجی ارتعاشی در توافق با نتایج حاصله از محاسبات برای قدرت پیوند فلز-لیگاند در کمپلکس های مشابه مقایسه شده است، لذا فرکانس های نظری و تجربی برای کشش متقارن و نامتقارن OCuO خود می تواند ملاکی برای بررسی قدرت پیوند فلز-لیگاند در اثر استخلاف در موقعیت بتا باشد. نتایج حاصل در جدول ۳ آورده شده است. طبق این جدول، فرکانس های ارتعاشی نظری در  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$  نسبت به ترکیبات مشابه افزایش یافته که در توافق با طول Cu-O است. لذا ترتیب قدرت فلز-لیگاند مطابق زیر است.



طیاری و همکاران [۱۸، ۱۹] بر مبنای طیف سنجی ارتعاشی زیر قرمز و با مطالعه بر روی کمپلکس های کیلیتی مس (II) bis(dibanzoylmethane) ، bis(benzoylacetato) و bis(acetylacetonate) نتیجه گرفتند که استخلاف فنیل باعث کاهش طول Cu-O می شود (جدول ۴)، لذا پایداری در کمپلکس های فوق به ترتیب زیر می باشد:



به این ترتیب حضور استخلاف CN در موقعیت  $\alpha$  نسبت به کمپلکس های مشابه بدون حضور CN توازن این رابطه را بر هم نروده است. هالتر کلاو و کلنن به وسیله کاهش قطبش پذیری نتیجه گرفتند که استخلاف فنیل سبب سست شدن پیوند Cu-O و همچنین پیوند C=O همسایه می شود. این کاهش به وسیله ترکیب با حلقه ی فنیل بوده و بنابراین فرم معکوسی از پیش بینی پایداری را رقم زده بودند [۲۰].

جدول ۲. پارامترهای ساختاری کمپلکس های  $\text{Cu}(\text{CNacac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$  محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311G(d).

Parameters	$\text{Cu}(\text{CNacac})_2$	$\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$	$\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$		Avg. <sup>a</sup>
			Cis	trans	
<b><i>Bond length</i><sup>b</sup></b>					
Cu – O	1.920	1.911	1.913	1.911	1.912
O-C $\beta$	1.262	1.268	1.268	1.268	1.268
C $\beta$ -C $\alpha$	1.424	1.433	1.428	1.429	1.429
C $\beta$ -Ph/C $\beta$ -Me	1.508	1.490	1.491/1.509	1.490/1.509	1.491/1.509
O...O	2.740	2.691	2.715	2.715	2.715
C $\alpha$ CN	1.422	1.424	1.423	1.423	1.423
C $\equiv$ N	1.157	1.157	1.158	1.158	1.158
<b><i>Bond angles</i><sup>b</sup></b>					
OCuO	91.0	89.5	90.3	90.3	90.30
OC $\beta$ C $\alpha$	124.1	123.4	122.9	122.8	122.85
CuOC $\beta$	129.1	129.0	130.5	130.6	130.55
PheC $\beta$ C $\alpha$ /MeC $\beta$ C $\alpha$	119.5	122.3	122.7/119.5	122.7/119.4	122.7/119.45
PheC $\beta$ O/MeC $\beta$ O	116.3	114.2	114.4/115.9	114.4/115.9	114.4/115.9
C $\beta$ C $\alpha$ C $\beta$	122.6	121.3	122.0	122.1	122.05
<b><i>AIM results</i><sup>c</sup></b>					
$\rho_{\text{BCP}}$	0.09019	0.09208	0.09187	0.09110	0.09149
$\nabla^2(\rho_{\text{BCP}})$	-0.12829	-0.13417	-0.13388	-0.13074	-0.13231

<sup>a</sup> میانگین حالت های سیس و ترانس برای  $\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$ <sup>b</sup> تمامی طول پیوند های محاسبه شده بر حسب (Å) و زوایا بر حسب درجه می باشد.<sup>c</sup>  $\rho_{\text{BCP}}$  ( $\text{e au}^{-3}$ )،  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$  ( $\text{e au}^{-5}$ )جدول ۳. مقایسه ی پارامتر های وابسته به قدرت فلز - لیگاند برای  $\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$  و  $\text{Cu}(\text{CNacac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$ .

	$\text{Cu}(\text{CNacac})_2$	$\text{Cu}(\text{CNdbm})_2$	$\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$ Trans	$\text{Cu}(\text{CNbzac})_2$ Cis
Cu-O <sub>Ph</sub> / Cu-O <sub>Met</sub>	1.920	1.911	1.911/1.918	1.913/1.916
C $\beta$ -O <sub>Ph</sub> / C $\beta$ -O <sub>Met</sub>	1.262	1.26 <sup>^</sup>	1.268/1.262	1.268/1.262
C $\alpha$ -C <sub>PH</sub> / C $\alpha$ -C <sub>Met</sub>	1.424	1.433	1.429/1.429	1.428/1.429
O...O	2.740	2.695	2.715	2.715
$\nu$ C-O	1664	1636	1650	1651
$\nu_{\alpha}$ O-Cu-O	724	729	731	729
$\nu_s$ O-Cu-O	723	730	729	730

جدول ۴- مقایسه ی پارامتر های وابسته به قدرت فلز - لیگاند برای  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{dbm})_2$  و  $\text{Cu}(\text{bzac})_2$  . a

	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{dbm})_2$	$\text{Cu}(\text{bzac})_2\text{Trans}$	$\text{Cu}(\text{bzac})_2\text{Cis}$
$\text{Cu}-\text{O}_{\text{Ph}} / \text{Cu}-\text{O}_{\text{Met}}$	1.925	1.919	1.920/1.923	1.923/1.922
$\text{C}-\text{O}_{\text{Ph}} / \text{C}-\text{O}_{\text{Met}}$	1.270	1.275	1.274/1.272	1.274/1.271
$\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{PH}} / \text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{Met}}$	1.403	1.405	1.407/1.402	1.406/1.403
$\text{O}\dots\text{O}$	2.769	2.754	2.760	2.761
$\nu \text{ C}-\text{O}$	1578	1545	1554	1554
$\nu_{\alpha} \text{ O}-\text{Cu}-\text{O}$	613	656	628	628
$\nu_{\text{s}} \text{ O}-\text{Cu}-\text{O}$	450	567	543	543

<sup>a</sup> Ref (18,19)

#### ۴. نتیجه گیری

نتایج حاصل از محاسبات نشان می دهند که قدرت پیوند Cu-O کمپلکس های کیلیتی مس (II) در این تحقیق، در اثر جایگزینی گروه فنیل در موقعیت  $\beta$  و گروه CN در موقعیت  $\alpha$  افزایش می یابد که با نتایج محاسبات AIM و مادون قرمز نیز تایید شده است.

#### ۵. مراجع

- [1] W.R. Cullen, E.B. Wickenheiser, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989) 141.
- [2] F.D. Lewis. A.M. Miller, D.G. Salvi, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 3173.
- [3] C. Haltiwanger, T.J. Wenzel, E.J. Williams, R.E. Seivers, *Polyhedron*, 4 (1985)369.
- [4] J.E. Sadlowski, R.E. Seivers, *Science*, 201(1978) 4352.
- [5] P. Aho, R. Backstrom, E. Honkanen, I. Linden, E. Nissien, P. Pohto, nr163044B1, PL Patent (1994).
- [6] O. Odunola, J. Woods, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31 (2001) 1297.
- [7] S.V. Eliseeva, O.V. Kotova, F. Gumy, S.N. Semenov, V.G. Kessler, L.S. Lepnev, J.C.G. Bnzli, N.P. Kuzmina, *J. Phys. Chem., A* 112 (2008) 3614.
- [8] E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 5437.
- [9] C.R. De Silva, J. Li, Z. Zheng, L.R. Corrales, *J. Phys. Chem., A* 112 (2008) 4527.
- [10] D.F. Bradley, R.B. Andrew, *Adv. Mater. Opt. Electron*, 10 (2000) 223.
- [11] R.W. Moshier, R.E. Sievers, *J. Org. Chem.*, 8 (1975) 91.
- [12] H.H. Murray, *Appl. Clay Sci.*, 17 (2000) 207.
- [13] C. Ozen, N.S. Tuzun, *Organometallics*, 27 (2008) 4600.
- [14] Gaussian 09, Revision A.02, 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, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.

- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.
- [17] F.W. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 545.
- [18] M. Vakili, S.F. Tayyari, M. Hakimi-Tabar, A.R. Nekoei, S. Kadkhodaei, *J. Mol. Struct.*, 1058 (2009) 308.
- [19] A.R. Nekoei, M. Vakili, M. Hakimi-Tabar, S.F. Tayyari, R. Afzali, H.G. Kjaergaard, *J. Spectrochim. Acta. A.*, 128 (2014) 272.
- [20] H.F. Holtzclaw, J.P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3318.