



مقایسه قدرت پیوندهای $S=O$ و $C=O$ ساخارینات در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲)، به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و اوربیتال طبیعی پیوند (NBO)

مسعود معمار

مرکز تحقیقات سلامت مواد غذایی، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان، بندرعباس، ایران

معاونت غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان، بندرعباس، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۱/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۱/۲۴

چکیده

بررسی‌های انجام شده برای کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) نشان می‌دهد که امکان برهم کنش از طریق اکسیژن‌ها و همچنین نیتروژن با فلزات وجود دارد، که متداولترین آنها برهم کنش از طریق نیتروژن می‌باشد. محاسبات نظری صورت گرفته در فاز گازی نشان می‌دهد یون ساخارینات حدود ۱۴۵ کیلو کالری بر مول از دو کمپلکس پایدارتر است. ساختار و پیکر بندی‌های ترکیبات مذکور با استفاده از روش DFT در سطح $B3LYP/6-311G^{**}$ محاسبه شده است. ساختار دو کمپلکس بهینه شده و پارامترهای ساختاری محاسبه شده با نتایج محاسباتی یون ساخارینات در سطح محاسباتی مشابه مقایسه شد. محاسبات NBO نیز برای هر سه ترکیب انجام شد. با مقایسه نتایج NBO و پارامترهای انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که یکی از جفت‌های الکترون غیر پیوندی اکسیژن‌های لیگاند ساخارینات در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) با برقراری پیوند هیدروژنی با هیدروژن‌های لیگاند آکو مجاور باعث کاهش قدرت پیوندهای $S=O$ و $C=O$ نسبت به ساخارینات می‌شود. اما جفت الکترون غیر پیوندی دوم اکسیژن‌های لیگاند ساخارینات در کمپلکس‌ها با برقراری رزونانس باعث افزایش قدرت پیوندهای $S=O$ و $C=O$ نسبت به ساخارینات می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: ساخارین، نظریه تابعی چگالی، تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲)، تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲).

۱. مقدمه

ساخارین جزء ترکیبات هتروسیکل می‌باشد که پیوندهای CO با NH و یا SO_2 با NH با همدیگر در حال کونژوگه می‌باشند و در نتیجه باعث پایداری ترکیب می‌شود. تا کنون ساختار بیش از ۶۰ کمپلکس از نمک ساخارین یعنی ساخارینات با فلزات مختلف

*عهده دار مکاتبات: مسعود معمار

نشانی: بندرعباس - خیابان دانشگاه - معاونت غذا و دارو - آزمایشگاه کنترل کیفی. کد پستی: ۷۹۱۵۹۱۸۵۸۵

پست الکترونیک: E-mail:masoud85memar@yahoo.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۳۲۰۰

مورد مطالعه قرار گرفته شده است که از جمله ساختار کمپلکس ساخارینات با فلزات کمیاب مانند مس و روی که در جهت رشد، تکامل و فیزیولوژی بدن مورد نیاز می‌باشند، در محیط آزمایشگاهی سنتز و شناسایی شده است [۱]. اوربیتال‌های غیر پیوندی که بر روی اتم‌های اکسیژن ساخارین قرار دارند، این امکان را دارد که با ترکیبات اطرفش برهم کنش داشته باشند. از طرفی دیگر با وجود پیوندهای دو گانه در ترکیب و وجود بخش آروماتیکی در درون ساختار، این امکان وجود دارد که قدرت پیوندهای $S=O$ و $C=O$ تحت تأثیر قرار بگیرد [۲-۳]. در این کار به بررسی ساختار و قدرت پیوندهای $S=O$ و $C=O$ ساخارینات و مقایسه آن با کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) می‌پردازیم.

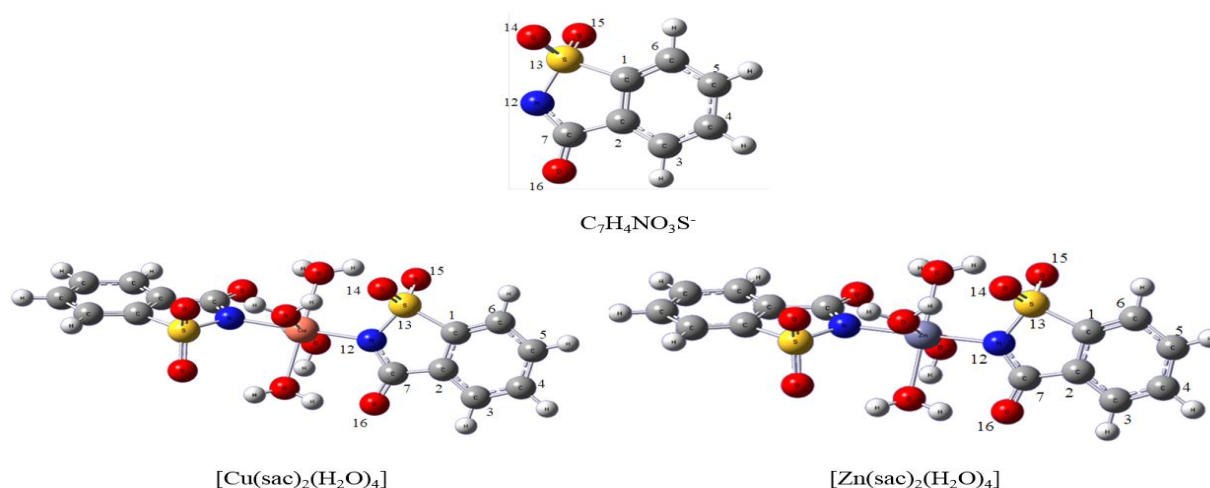
۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۴] انجام شده است. تخمینها تحت نظریه DFT در سطح B3LYP [۵-۶] با تابع پایه 6-311G** صورت پذیرفته است. تجزیه و تحلیل بارها، مرتبه پیوند و بیرگ [۷]، و برهم کنش انرژی مرتبه دوم (E^2) [۸]، توسط برنامه NBO 05 محاسبه شده‌اند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ساختار مولکولی ساخارینات، تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲)

بررسی‌های DFT برای کمپلکس‌های ساخارینات نشان می‌دهد که امکان برهم کنش از طریق اکسیژن‌ها و همچنین نیتروژن با فلزات وجود دارد که متداولترین آنها برهم کنش از طریق نیتروژن می‌باشد (شکل ۱). محاسبات نظری صورت گرفته در فاز گازی نشان دهنده پایداری بیشتر کمپلکس تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) (۱۴۷/۰ کیلوکالری بر مول) نسبت به کمپلکس تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) است. همچنین ساخارینات نسبت به کمپلکس تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) به میزان ۱۴۵/۴۷۷ کیلوکالری بر مول پایدارتر می‌باشد.



شکل ۱. ساختار مولکولی ساخارینات، تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲)

در جدول ۱ پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای یون ساخارینات و دو کمپلکس تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) آورده شده است.

جدول ۱. طول پیوند و زوایای پیوند محاسبه شده کمپلکس های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) و یون ساخارینات

Bond length	$C_7H_4NO_3S^-$	$[Cu(sac)_2(H_2O)_4]$	$[Zn(sac)_2(H_2O)_4]$
N14-S13	1.63772	1.67068	1.67068
S13-O14	1.47588	1.47406	1.47406
S13-O15	1.47588	1.47176	1.47176
S13-C1	1.81478	1.79114	1.79114
N12-C7	1.35375	1.36374	1.36374
C7-O16	1.2338	1.2331	1.2331
C7-C2	1.52617	1.50192	1.50192
M-N12		2.09308	2.09308
Bond angle			
O14S13O15	115.36	116.101	116.101
O15S13C1	109.108	112.192	112.192
O14S13C1	109.111	111.098	111.098
N12S13C1	96.432	95.179	95.179
N12S13O14	112.541	109.644	109.644
N12S13O15	112.542	110.663	110.663
S13N12C7	112.266	112.105	112.105
N12C7C2	112.89	112.234	112.234
N12C7O16	126.595	125.09	125.09
O16C7C2	120.515	122.675	122.675
C1C2C7	112.256	112.826	112.826
C2C1S13	106.155	107.268	107.268
MN12S13		119.089	119.089
MN12C7		128.346	128.346

با توجه به جدول ۱ مشخص می شود که متوسط طول پیوند N-S در ساخارینات نسبت به کمپلکس های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) کمتر است. علت آن را می توان به افزایش قدرت پیوند N-S در ساخارینات نسبت به دو کمپلکس نسبت داد که در توافق با مقادیر مرتبه پیوند و بیرگ است. طول پیوند S=O، S-C1 و C7-C2 در کمپلکس ها نسبت به ساخارینات کاهش می یابد که علت آن را می توان افزایش رزونانس و قدرت پیوند نسبت داد. در حالی که طول پیوند C=O تغییر ناچیزی داشته است.

به طور کلی با توجه به نتایج بدست آمده، طول پیوندهای درون حلقه ساخارینات در کمپلکس های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) نسبت به ساخارینات کاهش یافته است. علت آن را می توان افزایش رزونانس و قدرت پیوند در کمپلکس های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) نسبت به ساخارینات نسبت داد که در توافق با مقادیر مرتبه پیوند و بیرگ است.

۲-۳. تجزیه و تحلیل NBO

۱-۲-۳. تجزیه و تحلیل بار الکتریکی

توزیع بار به کمک روش NBO برای ساختار بهینه شده در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) و جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. محاسبات NBO بار ذاتی کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) و یون ساخارینات

Atom	C ₇ H ₄ NO ₃ S ⁻	[Cu(sac) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(sac) ₂ (H ₂ O) ₄]
C1	-0.22692	-0.22278	-0.22352
C2	-0.10913	-0.12297	-0.12348
C7	0.61001	0.66839	0.66986
O14	-0.94749	-0.92660	-0.92838
O15	-0.94749	-0.92292	-0.92516
O16	-0.67392	-0.65124	-0.65353
N12	-0.87788	-0.90817	-0.97083
S13	2.17127	2.19789	2.19937

در این جدول مشاهد می‌شود که بار منفی روی اتم‌های اکسیژن لیگاند ساخارینات در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) نسبت به یون ساخارینات کاهش و بار مثبت C7 و S در دو کمپلکس نسبت به ساخارینات افزایش یافته است که این امر باعث می‌شود پیوندهای S=O و C=O محکم‌تر شده و طول آن کاهش یابد که با نتایج حاصل از پارامترهای ساختاری این ترکیبات سازگاری دارد.

۲-۲-۳. مرتبه پیوند

در جدول ۳ انرژی‌های برهم‌کنش مرتبه دوم E²، محاسبه شده بین اوربیتال‌های دهنده و گیرنده الکترون در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) و ساخارینات نشان داده شده است. برهم‌کنش ضعیفی بین جفت‌های الکترون غیر پیوندی اول O14 و O15 با اوربیتال‌های σ* پیوندهای N-S و C1-S وجود دارد که این برهم‌کنش در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس (+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی (+۲) کمتر از ساخارینات می‌باشد. از طریق دیگر جفت الکترون غیر پیوندی دوم O14 و O15 با اوربیتال‌های σ* پیوندهای S=O کمپلکس‌ها برهم‌کنش بیشتری نسبت ساخارینات دارند. که نشان دهنده افزایش رزونانس بین پیوندهای S=O14 و S=O15 و افزایش قدرت پیوند در دو کمپلکس می‌باشد.

جدول ۳. نتایج مربوط به محاسبات عدم استقرار الکترون بر حسب کیلوکالری برمول

Donor	Type	Acceptor	Type	C ₇ H ₄ NO ₃ S ⁻	[Cu(sac) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(sac) ₂ (H ₂ O) ₄]
O14	LP(1)	N12-S13	σ*	0.77	0.29	0.53
O14	LP(2)	N12-S13	σ*	17.39	5.13	11.48
O14	LP(1)	C1-S13	σ*	0.54	0.33	0.98
O14	LP(2)	C1-S13	σ*	0.96	0.80	1.17
O14	LP(1)	S13-O15	σ*		0.49	0.90
O14	LP(2)	S13-O15	σ*	4.10	9.52	18.62
O15	LP(1)	N12-S13	σ*	0.77	0.35	0.72
O15	LP(2)	N12-S13	σ*	17.39	3.54	8.03
O15	LP(1)	C1-S13	σ*	0.54	0.32	0.76
O15	LP(2)	C1-S13	σ*	0.96	1.77	3.34
O15	LP(1)	S13-O14	σ*		0.52	1.05
O15	LP(2)	S13-O14	σ*	4.10	10.05	19.94
O16	LP(1)	C7-N12	σ*	1.99	1.86	10.67
O16	LP(2)	C7-N12	σ*	21.10	9.40	15.27
O16	LP(1)	C2-C7	σ*	2.18	0.41	0.88
O16	LP(2)	C7-O16	σ*		9.46	18.84
S13-O14	BD(1)	S13-O15	σ*	29.95	0.90	1.93
S13-O14	BD(1)	C1-S13	σ*	0.89	0.30	
S13-O14	BD(1)	N12-S13	σ*	0.93	0.68	1.42
S13-O15	BD(1)	N12-S13	σ*	0.93	0.62	1.30
S13-O15	BD(1)	C1-S13	σ*	0.89	0.31	0.50
S13-O15	BD(1)	S13-O14	σ*	29.95	0.90	1.81
C7-O16	BD(1)	C 2-C7	σ*	1.05	0.74	1.47
C7-O16	BD(1)	C 7-N12	σ*	2.31	0.93	3.93

با توجه به جدول ۳ برهم کنش ضعیفی بین اوربیتال‌های پیوندی S=O و C=O با اوربیتال‌های σ* پیوندهای مجاورشان دارند که این برهم کنش در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس(+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی(+۲) نسبت به یون ساخارینات کمتر می‌باشد.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از محاسبات کوانتومی و نرم افزارهای گوسین و NBO سعی شده است قدرت پیوندهای S=O و C=O در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس(+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی(+۲) و یون ساخارینات با یکدیگر مقایسه شوند. ساختار کلیتی، قدرت پیوندهای S=O و C=O و توزیع بار الکتریکی در این دو کمپلکس با ساخارینات مقایسه شده است. در این مطالعه نشان داده شده است که یکی از جفت‌های الکترون غیر پیوندی اکسیژن‌های لیگاند ساخارینات در کمپلکس‌های تتراآکو بیس ساخاریناتو مس(+۲) و تتراآکو بیس ساخاریناتو روی(+۲) با برقراری پیوند هیدروژنی با هیدروژن‌های لیگاند آکو مجاور باعث کاهش قدرت پیوندهای S=O و C=O نسبت به ساخارینات می‌شود. اما جفت الکترون غیر پیوندی دوم اکسیژن‌های لیگاند ساخارینات در کمپلکس‌ها با برقراری رزونانس باعث افزایش قدرت پیوندهای S=O و C=O نسبت به ساخارینات می‌شوند.

۵. مراجع

- [1] Naumov, P., Jovanovski, G., Drew, M.G. and Ng, S.W., Outer-sphere coordination, N-coordination and O-coordination of the deprotonated saccharin in copper (II) saccharinato complexes. Implications for the saccharinato carbonyl stretching frequency. *Inorganica Chimica Acta*, 314(1) (2001) 154-162.
- [2] Baran, E.J. and Yilmaz, V.T., Metal complexes of saccharin. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(15-16) (2006) 1980-1999.
- [3] Çakır, S., Bulut, I., Naumov, P., Biçer, E. and Çakır, O., 2001. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 560(1-3) (2001) 1-7.
- [4] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., GAUSSIAN09, revision A.02, (2009). Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.
- [5] Becke, A.D., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [6] Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. and Preuss, H., Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3) (1989) 200-206.
- [7] Cox, K.W., Harmony, M.D., Nelson, G. and Wiberg, K.B., Microwave Spectrum and Structure of Bicyclo [1.1.0] butane. *The Journal of Chemical Physics*, 50(5) (1969) 1976-1980.
- [8] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899-911.