

مطالعه ی DFT/TDDFT کمپلکس دوهسته ای کبالت(II) با لیگاند ماکروسیکلی ۲۰ عضوی

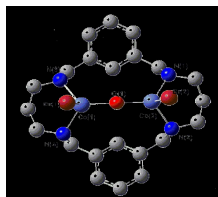
حمید رستمی دانا، مرجان عابدی* و امیرناصر شمخالی

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی

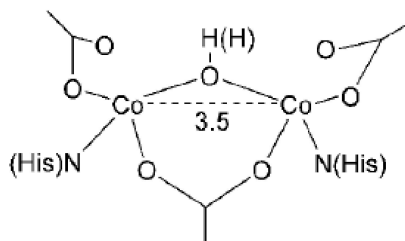
تاریخ دریافت: ۲۲ آذر، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۴ بهمن، ۱۴۰۱

چکیده: در کار پژوهشی حاضر محاسبات DFT/TDDFT با عامل دانسیته CAM-B3LYP و سری پایه 6-311+G(d,p) بر روی کمپلکس دو هسته ای $[\text{Co}_2\text{LBr}_2\text{OH}]\text{Br}$ سنتز شده از ماکروسیکل L دارای دو سایت کئوردیناسیون در حالت‌های اسپینی ۱، ۳، ۵ و ۷ انجام شد و با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. بر اساس محاسبات انجام شده و مقایسه ی آن با ساختار کریستالی کمپلکس مشخص شد مقادیر طولها و زوایای پیوندی محاسبه شده در حالت اسپینی ۷ برای مراکز کبالت نسبت به حالت‌های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد و نشان دهنده حضور کبالت ها در میدان لیگاند چهار وجهی در این کمپلکس است. همچنین طیف جذبی الکترونی کمپلکس در حالت اسپینی ۷ نسبت به حالت‌های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد. و باندهای جذبی مشاهده شده مربوطه به انتقال از d_{xz} و d_{xy} با حالت اسپینی β به d_{yz} و $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} های خالی با حالت اسپینی β می باشد.

کلید واژه: ماکروسیکل، کمپلکس دوهسته ای، کبالت(II)، DFT/TDDFT



این ترکیبات نسبت به لیگاندهای زنجیر باز انتخاب مناسبتری می باشند. [۱-۱۱].
در شکل ۱ ساختار کلی متالو آنزیم خانواده پپتیداز که تجزیه کننده پروتئین ها می باشد آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود این آنزیم دارای دو مرکز کبالت پل شده از طریق گروه هیدروکسو می باشد و اتم های کبالت را در فاصله $5/3 \text{ \AA}$ از هم نگه می‌دارد [۶].



شکل ۱. ساختار کلی متالو آنزیم خانواده پپتیداز.

۱- مقدمه

در سالهای اخیر بسیاری از پژوهش های انجام شده در خصوص بررسی جنبه‌های مکانیکی فعالیت متالوپروتئین ها مانند هموگلوبین، هموسیانین، اوره‌آز، فسفاتاز قلیایی و سوپراکسید دیسموتاز با استفاده از کمپلکس‌های فلزی دو هسته‌ای شبیه سازی شده انجام شده است. این جنبه از شیمی کئوردیناسیونی و مطالعات مدل‌سازی شامل سنتز مدل های آنزیمی با پایداری بالاتر، توانایی انجام کار کاتالیتیکی مشابه و پیچیدگی ساختاری کمتری نسبت به سیستم‌های متالوبیوسایت مشابه می باشد و می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد مکانیزم فعالیت های آنزیمی به دست دهند. لیگاندهای طراحی شده برای این منظور باید دارای دو بخش کئوردیناسیونی بوده و دو مرکز فلزی را در فاصله نزدیک به هم نگه داری کنند تا به عنوان مدل‌های قابل مقایسه با متالوپروتئین ها در نظر گرفته شوند. با توجه به صلب بودن ماکروسیکل‌ها و توانایی بالقوه ی آنها در ثابت کردن فاصله بین مراکز فلزی برای سنتز کمپلکس‌های دو هسته ای مدل،

در ادامه، حلال واکنش به طور کامل خارج شده و بر روی مواد باقیمانده ۱۰ میلی لیتر آب و ۴۰ میلی لیتر دی‌کلرومتان اضافه می‌شود. بعد از ده دقیقه به هم زدن، فاز آلی از فاز آبی جدا می‌شود. این عمل سه بار دیگر نیز بعد از جداسازی فاز آبی تکرار می‌شود و هر بار از ۴۰ میلی لیتر دی‌کلرومتان استفاده می‌گردد. سپس فازهای آلی جدا شده و در مجاورت سولفات سدیم خشک قرار می‌گیرند. سپس، حلال آنها به طور کامل تبخیر می‌شود و رسوبات سفید رنگی از فاز آلی جدا می‌شوند که بر روی P_4O_{10} و در دسیکاتور تحت خلا خشک می‌گردند. بهره واکنش ۵/۵ درصد بوده و نقطه ذوب لیگاند حاصل برابر ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

۲-۱-۲- سنتز کمپلکس [CoLBr₂OH]Br

برای سنتز کمپلکس [CoLBr₂OH]Br مطابق رفرنس [۱۰]، ۲۰ میلی لیتر محلول اتانولی $CoBr_2$ (۱ میلی مول، معادل با ۲۱۸/۷ میلی‌گرم)، قطره قطره به ۲۰ میلی لیتر محلول اتانولی لیگاند L (۱۷۶/۲ میلی‌گرم، ۰/۵ میلی-مول) همراه با به هم زدن در دمای اتاق اضافه می‌گردد. محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت هم زده شده، سپس رسوبات بنفش رنگ حاصل صاف گشته و در مخلوط ۱- بوتانول و متانول (نسبت ۱ به ۲) نوبلور می‌گردند. بلورهای بنفش رنگ حاصل صاف شده و بر روی P_4O_{10} در دسیکاتور تحت خلا خشک می‌شوند.

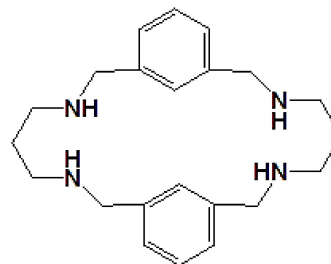
۲-۲- محاسبات

محاسبات DFT کمپلکس [CoLBr₂OH]Br با استفاده از بسته های نرم افزاری NWChem انجام گرفت [۱۶] و داده های حاصل از بخش محاسباتی باداده های تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. تابع DFT مورد استفاده از نوع هیبریدی CAM-B3LYP و توابع پایه مورد استفاده از نوع 6-311+G(d,p) برای اتمهای C، O، N، و H انتخاب گردید [۱۷-۱۸]. برای اتمهای Co و Br مجموعه پایه Stevens/Basch/Krauss دارای پتانسیل موثر الکترونیهای داخلی (ECP) استفاده گردید [۱۹]. با استفاده از روش فوق، ساختار هندسی کمپلکس سنتز شده در در حالت‌های اسپینی یکتایی، سه تایی، پنج تایی و هفت تایی بهینه گردید.

۲-۳- دستگاه‌ها، تجهیزات و مواد استفاده شده

آنالیز عنصری ترکیبات سنتز شده به وسیله دستگاه Elementar Vario EL III به دست آمد. طیف‌های FT-IR در حالت جامد با استفاده از قرص KBr و دستگاه Bruker Tensor 27 ثبت شدند. مطالعات ^{13}C NMR و 1H لیگاند به وسیله دستگاه Bruker Avance 500 در حلال CD_3OD صورت گرفت. طیف جرمی با طیف‌سنج

به علت وجود دو هسته فلزی با حالت‌های اسپینی مختلف، ساختار الکترونی این کمپلکسها به شدت تحت تاثیر کوپلاژ اسپینی هسته های فلزی است و در این راستا روشهای مبتنی بر محاسبات تئوری تابعیت دانسیته الکترونی (DFT) در کمپلکسهای دو هسته ای کبالت، نیکل و آهن لیگاند‌های ماکروسیکلی مورد استفاده قرار گرفته است که تفاوت‌های قابل توجهی در میزان پیوند فلز-فلز و میزان چگالی الکترون مبتنی بر لیگاند نشان می‌دهد [۱۲-۱۴]. در این راستا در کارهای پژوهشی قبلی، ماکروسیکل L (شکل ۲) از واکنش تراکمی [۲+۲] ۱-۳-بنزن دی کربالدهید و ۱-۳-دی آمینو پروپان سنتز شد و کنوردیناسیون برخی از فلزات واسطه با این لیگاند مورد بررسی قرار گرفت [۷-۱۰]. با توجه به اهمیت ماکروسیکل های دو هسته ای به دلیل دارا بودن ویژگی های ساختاری در توسعه بنیادی شیمی کنوردیناسیون و نیز بررسی عملکرد آنها به عنوان مدل های آنزیمی در سیستم های بیولوژیکی، هدف این کار مطالعه ی ساختار الکترونی کمپلکس کبالت (II) از لیگاند ماکروسیکلی ۲۰ عضوی با استفاده از محاسبات ماکروسیکلی DFT/TDDFT با عامل دانسیته B3LYP و مقایسه آن با نتایج تجربی می باشد.



شکل ۲. نمایش ساختار ماکروسیکل L.

۲- روش کار

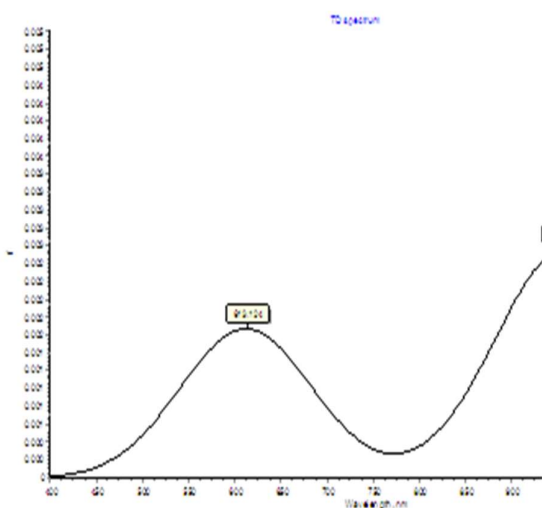
۲-۱-۲- سنتز مواد

۲-۱-۱-۲- سنتز لیگاند L

برای سنتز لیگاند L مطابق رفرنس [۱۰]، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متانولی بنزن-۱-۳-دی کربالدهید (۴۹۲/۷ میلی‌گرم، ۳/۶ میلی مول)، قطره قطره به مدت ۴ ساعت (هر ۵ ثانیه یک قطره) به ۱۵۰ میلی لیتر محلول متانولی ۱-۳-دی آمینو پروپان (۰/۳ میلی لیتر، ۳/۶ میلی مول) تحت گاز نیتروژن، همراه با به هم زدن در دمای اتاق اضافه می‌شود و واکنش به مدت ۲۴ ساعت ادامه می‌یابد. سپس، سدیم بورو هیدرید (۱ گرم، ۲۸/۸ میلی مول) در طول یک ساعت در سه قسمت به محلول واکنش همراه با به هم زدن افزوده می‌شود و واکنش به مدت ۱۲ ساعت ادامه می‌یابد.

گرفته اند. همانطور که مشاهده می شود مقادیر طولها و زوایای پیوندی محاسبه شده در حالت اسپینی ۷ برای مراکز Co(2) و Co(1) نسبت به حالت های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد.

با توجه به داده های جدول ۱ مقادیر پارامتر (r) برای هریک از یونهای کبالت Co(1) و Co(2) در حالت های اسپینی ۱، ۳، ۵ و ۷ به ترتیب (۰/۱۴۲ و ۰/۱۴۲)، (۰/۱۴۲ و ۰/۱۴۲)، (۰/۱۲۷ و ۰/۷۹۵) و (۰/۷۹۸ و ۰/۷۹۸) می باشد و حاکی از آن است که مقادیر پارامتر (r) در حالت اسپینی ۷ با مقادیر بدست آمده از داده های تجربی (۰/۸۶۱ و ۰/۸۲۷) در تطابق می باشد و نشان میدهد که یونهای کبالت Co(1) و Co(2) در حالت جامد و در حالت اسپینی ۷ در هندسه ی چهار وجهی کج شده قرار دارند. و در حالت های اسپینی ۱، ۳ و ۵ هندسه های بدست آمده متفاوت از ساختار آن در حالت جامد می باشد. همچنین جهت بررسی نوع انتقالات d به d محاسبات TD در حالت های اسپینی ۱، ۳، ۵ و ۷ انجام شد که طیف های الکترونی جذبی در شکل های ۴ تا ۷ آورده شده است. همچنین تایج حاصل از طیف Drs کمپلکس و طیف الکترونی جذبی (UV-VIS) کمپلکس در حلال های CH₃OH و DMF در جدول ۲ آورده شده است.

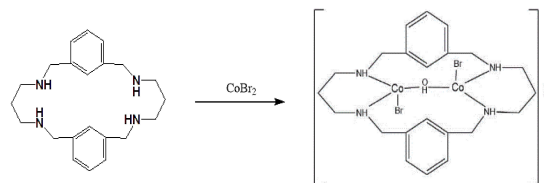


شکل ۴. طیف TD کمپلکس در حالت اسپینی ۱.

جرمی Finningan ثبت شد. طیف های الکترونی در حالت محلول به وسیله اسپکتروفوتومتر Shimadzu 1650 PC در حلال های CH₃OH و DMF و در حالت جامد به وسیله اسپکتروفوتومتر Shimadzu MPC-2200 ثبت گردیدند.

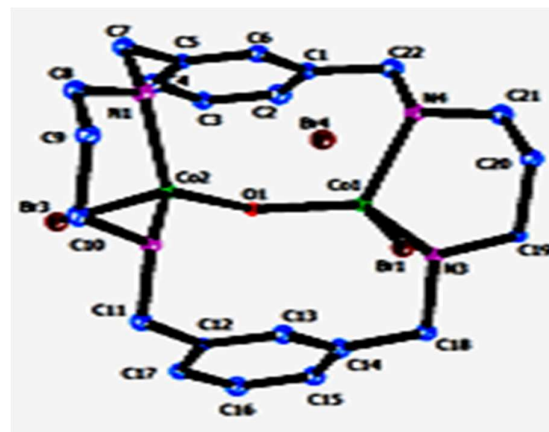
۲- نتایج و بحث

جهت تهیه کمپلکس کبالت از لیگند L، مطابق [۱۰] ۱ مول محلول لیگاند در اتانول با ۲ مول محلول اتانولی نمک CoBr₂ مطابق شمای ۱ وارد واکنش شد.



شمای ۱. سنتز کمپلکس [CoLBr₂OH]Br.

ساختار مولکولی این کمپلکس در شکل ۳ نشان داده شده است بررسی ساختار کریستالی این کمپلکس حاکی از آن است که هر ماکروسیکل بوسیله ی بخش های دی آمینی خود که هریک دو اتم نیتروژن را برای هر کبالت در اختیار میگذارد به دو یون کبالت متصل میشود و بقیه موقعیت های کئوردیناسیون هر کبالت توسط یک آنیون برمید و اتم اکسیژن آنیون هیدروکسید پل اشغال می گردد. یونهای کبالت در هندسه ی چهاروجهی تغییر شکل یافته قرار دارند. فاصله های کبالت (۱) و کبالت (۲) ۳/۶۱۷ می باشند [۱۵].



شکل ۳. نمایش ساختار مولکولی کمپلکس [CoLBr₂OH]Br.

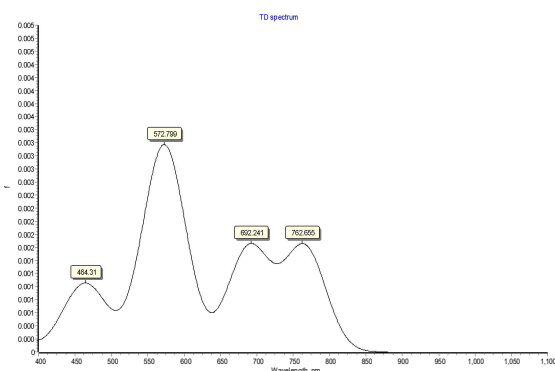
برخی از طول ها و زوایای پیوندی محاسباتی این کمپلکس در فاز گازی در حالت های اسپینی ۱، ۳، ۵ و ۷ در جدول ۱ آورده شده اند و با مقادیر تجربی مورد مقایسه قرار

جدول ۱. برخی از طول پیوندها (Å) و زاویه پیوندها (°) در کمپلکس دی کبالت [Co₂LBr₂OH]Br

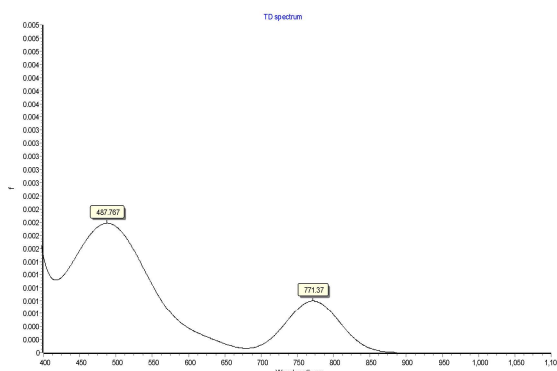
طول پیوندها	تجربی	چندگانگی های اسپینی			
		1	3	5	7
Co(1)-O(1)	1.932	1.902	1.903	1.919	1.958
Co(1)-N(3)	2.087	2.046	2.046	2.023	2.102
Co(1)-N(4)	2.071	1.993	1.993	2.000	2.102
Co(1)-Br(1)	2.411	2.407	2.407	2.401	2.411
Co(2)-O(1)	1.925	1.902	1.903	1.969	1.958
Co(2)-N(1)	2.091	2.046	2.046	2.100	2.102
Co(2)-N(2)	2.062	1.993	1.993	2.113	2.102
Co(2)-Br(3)	2.415	2.407	2.408	2.413	2.411
Co(1)-Co(2)	3.617	3.537	3.54	3.488	3.866
زاویه پیوندها					
O(1)-Co(1)-N(3)	120.4	87.93	87.84	85.88	123.68
O(1)-Co(1)-N(4)	118.1	177.83	177.76	177.89	123.69
O(1)-Co(2)-N(1)	121.7	87.89	87.92	120.76	123.69
O(1)-Co(2)-N(2)	121.6	177.86	177.78	127.13	123.70
N(3)-Co(1)-N(4)	97.9	93.78	93.76	93.84	98.97
O(1)-Co(1)-Br(1)	109.7	89.92	89.99	91.43	102.04
N(3)-Co(1)-Br(1)	102.9	162.07	162.14	164.11	102.41
N(4)-Co(1)-Br(1)	105.6	88.89	88.96	98.84	102.42
N(1)-Co(2)-N(2)	98.7	93.79	93.79	97.12	99.0
O(1)-Co(2)-Br(3)	105.4	89.92	89.92	99.84	102.0
N(1)-Co(2)-Br(3)	104.6	162.10	162.07	110.98	102.42
N(2)-Co(2)-Br(3)	102.9	88.89	88.89	98.84	102.39
Co(2)-O(1)-Co(1)	139.3	136.73	136.91	127.55	161.49

جدول ۲: نتایج تجربی طیف الکترونی کمپلکس

complex	λ_{max} , nm (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)		
	In solid state	in CH ₃ OH	in DMF
[Co ₂ LBr ₂ OH]Br	473, 555, 689, 830, 894, 912	532(280), 586(510), 653(360), 1033(60)	534(250), 579(403), 653(265), 990(35)

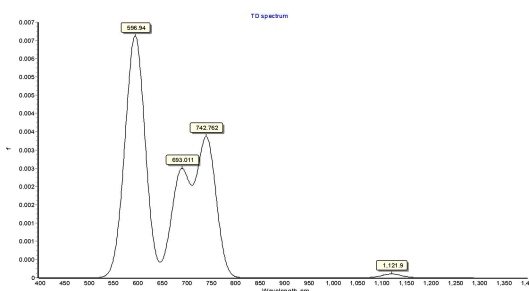


شکل ۶. طیف TD کمپلکس در حالت اسپینی ۵.



شکل ۵. طیف TD کمپلکس در حالت اسپینی ۳.

۷ مقایسه ی آن با ساختار کریستالی کمپلکس مشخص شد مقادیر طولها و زوایای پیوندی محاسبه شده در حالت اسپینی برای مراکز کبالت نسبت به حالت های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد و نشان دهنده حضور کبالت ها در میدان لیگاند چهار وجهی در این کمپلکس است. همچنین طیف جذبی الکترونی کمپلکس در حالت اسپینی ۷ نسبت به حالت های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد.



شکل ۷. طیف TD کمپلکس در حالت اسپینی ۷.

————	yz	-2.1388
————	x ² -y ²	-2.812
————	z ²	-3.303
↓	xz	-12.402
↓	xy	-12.643
↑	x ² -y ²	-12.886
↑	xz	-14.042
↑	xy	-14.287
↑	yz	-14.564
↑	Z ²	-14.679

شکل ۸. سطوح انرژی اوربیتال های d.

طیف TD کمپلکس در حالت اسپینی نسبت به حالت های اسپینی ۱، ۳ و ۵ در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می باشد. از این رو آنالیز ساختار الکترونی جهت مشخص شدن نوع انتقالات d به d در حالت اسپینی ۷ انجام شد و از داده های مربوط به خروجی نرم افزار گوسین و استخراج این داده ها به کمک نرم افزار Chemcraft نتایج مربوط به سطح انرژی اوربیتال های d و ترتیب آنها در حالت های اسپینی α و β مشخص شد که در شکل ۸ آورده شده است. در جدول ۳ نیز نتایج مربوط به طول موج های محاسباتی انتقالات d به d کمپلکس در حالت اسپینی ۷ با تعیین عمده ترین سهم اوربیتالی در هر انتقال آورده شده است. همانطور که از نتایج می توان مشاهده کرد این کمپلکس دارای ساختار چهار وجهی تغییر شکل یافته است و تراز های مربوط به $3dz^2$ با حالت اسپینی α در پایین ترین سطح و xz با حالت اسپینی β در بالاترین سطح انرژی گرفته است. و باندهای جذبی مشاهده شده در ناحیه $1000-400\text{ cm}^{-1}$ مربوطه به انتقال از dxy و dxz با حالت اسپینی β به dz^2 ، dx^2-y^2 و dyz های خالی با حالت اسپینی β می باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، بر اساس محاسبات انجام شده و

جدول ۳. نتایج مربوط به طول موج های محاسباتی انتقالات d کمپلکس در حالت اسپینی ۷ و کاراکترهای غالب برخی از اوربیتال های مولکولی

Transition	λ_{max} (nm)	Character	Experimental
			λ_{max} (nm)
110 (B) \rightarrow 131 (B)	1121.76	$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	1033
109 (B) \rightarrow 131 (B)	1116.37		
110 (B) \rightarrow 124 (B)	743.33	$d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	
110 (B) \rightarrow 131 (B)	690.96	$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	653
111 (B) \rightarrow 122 (B)		$d_{xy} \rightarrow dz^2, d_{x^2-y^2}$	
108 (B) \rightarrow 122 (B)	685.882	$d_{xy} \rightarrow dz^2, d_{x^2-y^2}$	586
108 (B) \rightarrow 131 (B)	598.89	$d_{xy} \rightarrow d_{yz}$	

- [17] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
[18] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992).

*عده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی

مراجع

- [1] G. Parkin, *Chem. Rev.* **104**, 699 (2004).
[2] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3031 (2005).
[3] J. Gao, J. H. Reibenspeis, R. A. Zingaro, F. R. Wooly, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **44**, 232 (2005).
[4] D. Kong, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3429 (2000).
[5] J. Huang, D. Fengli, Sh. Li, D. Yang, W. Sun, W. Tang, *J. Inorg. Biochem.* **98**, 502 (2004).
[6] F. B. Johansson, A. D. Bond, U. G. Nielsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, J. A. Larrabee, C. J. McKenzie, *Inorg. Chem.* **47**, 5079 (2008).
[7] M. Abedi, R. J. Butcher, A. N. Shamkhali, V. Spasojevic, K. Al-Ameed, P. Abedi, *inorganica Chim. Acta* **520**, 120310 (2021).
[8] M. Abedi, K. Kirschbaum, A. N. Shamkhali, C. R. Brue, A. A. Khandar, *Polyhedron* **109**, 176 (2016).
[9] M. Abedi, A. N. Shamkhali, R. J. Butcher, A. A. Khandar, P. Garczarek, G. Mahmoudi, S. A. Hosseini-Yazdi, *Polyhedron* **119**, 98 (2016).
[10] A. A. Khandar, K. Kirschbaum, M. Abedi, K. Mock, G. Tracy, *New J. Chem.* **39**, 2822 (2015).
[11] N. A. Bailey, D. E. Fenton, R. Moody, C. O. Rodriguez de Barbarin, I. N. Sciambarella, J. M. Latour, D. Limosin, V. McKee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2519 (1987).
[12] D. E. Polyansky, D. C. Grills, M. Z. Ertem, K. T. Ngo, E. Fujita, *ACS Catal.* **12**, 1706 (2022).
[13] Q. Wang, Sh. Zhang, P. Cui, A. B. Weberg, L. M. Thierer, B. C. Manor, M. R. Gau, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Inorg. Chem.* **59**, 4200 (2019).
[14] B. Ghanbari, L. Asadi Mofarrah, A. Jamjah, *New J. Chem.* **46**, 20745 (2022).
[14] م. عابدی، ع. ا. خاندان (۱۳۹۲)، بهمن ماه. ساختار کریستالی لیگاند ماکروسیکلی بر پایه ی (II) کمپلکس دوهسته ای کبالت با گروه‌های برمید. مقاله ارایه شده در بیست و یکمین متا-زابلیل همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان. بازیابی شده در وب سایت <https://civilica.com/doc/746472>
[15] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).
[16] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).